



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

PRYSCILA ALBUQUERQUE DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM REFROTÁRIO DE
ALTA ALUMINA COM AGREGADO DE MULITA E ADIÇÃO DE ZIRCÔNIA**

MARABÁ-PA
2017

PRYSCILA ALBUQUERQUE DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM REFROTÁRIO DE
ALTA ALUMINA COM AGREGADO DE MULITA E ADIÇÃO DE ZIRCÔNIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Faculdade de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
em cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Bacharel em Engenharia de
Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

MARABÁ-PA
2017

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

PRYSCILA ALBUQUERQUE DE SOUZA


**AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM REFRACTÁRIO DE
ALTA ALUMINA COM AGREGADO DE MULITA E ADIÇÃO DE ZIRCÔNIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
a Faculdade de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal Do Sul e Sudeste do
Pará em cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
de Materiais

DATA DÁ AVALIAÇÃO: 24 de março de 2017

CONCEITO: EXCELENTE

BANCA EXAMINADORA



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



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



Prof. Márcio Paulo de Araújo Mafra
(FEMAT - IGE - UNIFESSPA - Membro)

Dedico este trabalho aos meus pais, Marlos Faustino de Souza e Valquíria Alves Albuquerque de Souza que sempre sonharam com este momento, onde empenharam-se muito para me dar a educação necessária para que eu pudesse chegar até aqui. Obrigada, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que com seu amor, seu cuidado e misericórdia me guiou, me ajudou, me deu forças e sabedoria para que eu pudesse chegar até aqui. Obrigada meu Deus!

Aos meus pais, Marlos Faustino e Valquíria Alves, que sonharam com este momento desde que eu era criança, e que sempre torceram, apoiaram e acreditaram na minha capacidade. Obrigada por todo esforço, cuidado e confiança depositada. Amo muito vocês!

A minha irmã Rebeca que mesmo com seu jeito bruto de ser, sempre torceu e teve orgulho de mim! Obrigada mana, consegui!!

Aos meus professores, que sempre acreditaram nesta batalha e que sem eles eu não estaria aqui. Levarei todos vocês com muito carinho! Obrigada a todos!

Ao meu orientador, professor Adriano Alves Rabelo, que acreditou em mim e me ajudou até o último segundo. Muito obrigada professor!

Ao professor Elias Fagury por todos os conselhos e ensinamentos durante todo decorrer do curso! Obrigada professor!

A professora Renata Fagury por todos os conselhos risadas e exemplo!

Ao professor Maurilio Monteiro por sempre me mostrar que é possível e que a esperança nunca morre! Obrigada professor!

A Regiane, amiga, companheira e uma grande irmã que Deus me presenteou nesta cidade. Obrigada por todos os conselhos, ajudas e contribuições.

Ao professor Marcio Mafra, por todo apoio que sempre me deu, conselhos, risadas e ensinamentos. Muito obrigada!

Ao amigo Adielson Marinho, que me ajudou até o último segundo e jamais irei esquecer! Muito obrigada e que deus possa te abençoar sempre!

Aos meu amigo Wilker que sempre me ajudou e acreditou em mim, inclusive até o último segundo da elaboração deste trabalho. Muito obrigada!

Ao meu amigo Elton pelas contribuições em laboratório.

A minha amiga, Layssa Carvalho, pela companhia e amizade.

Ao amigos Charles que mesmo na sua batalha diária sempre está de bom humor e pronto a ajudar.

A minha grande amiga Deliane Marinho, que foi um presente que Deus colocou na minha vida nestes últimos momentos tão difíceis.

Aos meus vizinhos, dona Raimunda e seu Mathias que cuidaram muito bem de mim durante este período tão difícil.

Ao meu amigo Ariel que sempre está comigo, torcendo, zuando e fazendo questão de me ver rindo!! Obrigada meu amigo, amo muito você!

Aos meus amigos de sala de aula, que formaram uma família, mais conhecida como “chuta”, Danilo, Bruno, Kaline, Gabriela, Gleysson, Ana Paula, Lazaro, Sorato, Iarla e Charles! Sem vocês eu não teria conseguido chegar até aqui. Obrigada a cada um de vocês!

Um agradecimento especial a minha grande amiga Julliene Portela, companheira e irmã! Que embora tantas brigas sempre cuidamos uma da outra. Lutamos muito para isso e prometemos que íamos chegar até aqui juntas! Conseguimos amiga! Muito obrigada por todos esses anos de amizade, risadas, choros e aprendizado! Amo muito você!

Ao meu amigo Tayllon Fontenelles, que mesmo longe sempre está perto. Obrigada por tudo meu amigo.

A minha amiga Fiama, que sempre teve paciência e esteve pronta a me ajudar! Obrigada!

A turma de materiais 2012, que sempre acolhedora me fez sentir tão bem durante todos esses anos. Foi um grande prazer estudar com todos vocês!

Ao Professor Wassim Raja e a UFPA, pela disponibilidade para realização dos ensaios de flexão, assim como os meninos da Engenharia Mecânica-Campus Tucuruí, pela hospitalidade e realização dos ensaios. Muito obrigada Pablo Edson, Gabriel e Elivelton André e Gustavo Braga! Foi um prazer conhecer todos vocês!

A UNIFESSPA por ter proporcionado a oportunidade de realizar esta graduação.

A todos os amigos que direta e indiretamente torceram por mim! Muito obrigada!

Não nego a necessidade objetiva do estímulo material, mas sou contrário a utilizá-lo como alavanca impulsora fundamental. Porque então ela termina por impor sua própria força às relações entre os homens.

Che Guevara

RESUMO

Os refratários de alta alumina são bastante usados em fornos para produção de cimento e cal, também em algumas coberturas como em fornos elétricos de fusão de aço. Esses refratários contém entre 70 a 90% de alumina na microestrutura final e são classificados de acordo com o teor de alumina no refratário. Estes conciliam 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 mulita. Neste trabalho, foram avaliados o efeito da temperatura de sinterização da formulação de um refratário composto por quatro tipos de alumina, com adição de 1%p. zircônia e agregado de mulita, sendo estas com diferentes granulometrias, (mulita grossa e mulita misturada). Os refratários foram sinterizados em três temperaturas sendo estas 1400°C, 1500°C e 1600°C por 5h cada. Após a sinterização, as amostras foram submetidos a avaliação quanto à resistência a flexão em três pontos, formação de fases e microestruturas finais através do ensaio de flexão, avaliação das propriedades tecnológicas como porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água, assim como análises através de difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que os refratários estudados obtiveram bons resultados nas temperaturas mais altas, assim como alta porosidade em temperaturas mais baixas e baixa resistência em temperaturas mais baixas.

Palavras-chave: Refratários, Alumina, Zircônia, Mulita, Porosidade.

ABSTRACT

High alumina refractories are widely used in furnaces for the production of cement and lime, also in some coatings such as in electric melting steel furnaces. These refractories contain between 70 and 90% alumina in the final microstructure and are classified according to the alumina content in the refractory. These combine characteristics of high refractoriness, compressive strength and chemical stability of alumina, with the possibility of increasing fracture toughness, inherent to zirconia, and also the ability to increase mechanical strength by better densification of the ceramic body, related to Mullite. In this work, the effect of sintering temperature of a refractory formulation composed of four types of alumina, with addition of zirconia and aggregate of mullite, were evaluated with different granulometries (coarse mullite and mixed mullite). The refractories were sintered at three temperatures, 1400 °C, 1500 °C and 1600 °C. After sintering, the samples were submitted to evaluation of the three-point flexural strength, phase formation and final microstructures through the flexural test, evaluation of technological properties such as apparent porosity, apparent density and water absorption, as well as X-ray diffraction analysis, dispersive energy spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy. It was verified that the studied refractories obtained good results in the higher temperatures, as well as high porosity in lower temperatures and low resistance in lower temperatures.

Key words: Refractories, Alumina, Zirconia, Mullite and porosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquematização da composição de um material refratário	20
Figura 2: Desenho esquemático de uma panela de aço utilizada na fabricação do aço, evidenciando o revestimento refratário	23
Figura 3: Estrutura cristalina da α -Al ₂ O ₃	26
Figura 4:(A) Alumina calcinada - MEV Ampliação de 300 X, 50 μ m	31
Figura 5: Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ - SiO ₂	34
Figura 6: Representação das fases cristalinas da zircônia	36
Figura 7: Representação esquemática da transformação de fase martensítica que ocorre em virtude da concentração de tensões na ponta de uma trinca que se propaga em um corpo de zircônia parcialmente estabilizada.....	37
Figura 8: Esquema do ensaio de flexão em três pontos.....	39
Figura 9: Fluxograma apresentando as etapas do processo realizado.	40
Figura 10: (1) Matriz utilizada para confecção dos corpos de prova. (2) Prensa Hidráulica utilizada ara prensar os corpos de prova. (3) Total de amostras confeccionadas. (4) Amostras submetidas a ensaio de flexão e análises mineralógica e microestrutural.	42
Figura 11: Corpos de prova imersos para realização do método de Arquimedes	43
Figura 12: Corpo de prova submetido a medida de peso a úmido.	43
Figura 13: Máquina Universal onde foi realizado o ensaio de flexão (1); Três pontos para realização do ensaio (2); Corpo de prova submetido a ensaio de flexão (3) Corpos de prova após ensaio de flexão (4).....	46
Figura 14: Amostra embutida sendo polida com pasta de diamante na politriz automática	47
Figura 15: Resultado de porosidade aparente para as amostras a temperaturas de 1400°C, 1500°C e 1600° C.....	49
Figura 16: Resultados de absorção de água para as amostras a temperaturas de 1400°C 1500°C e 1600°C.....	51
Figura 17: Resultados de densidade aparente para as amostras a temperaturas de 1400°C, 1500°C e 1600° C.....	52
Figura 18: Gráfico referente a retração linear para as amostras a temperaturas de 1400°, 1500° e 1600° C/ 5h.....	53
Figura 19: Difratograma de raios X da amostra sinterizada à 1400°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.....	54

Figura 20: Difratoograma de raios X da amostra sinterizada à 1600°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.	55
Figura 21: Difratoograma de raios X da amostra sinterizada a 1500°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.	55
Figura 22: Micrografia de MEV refratário sinterizado a 1400 °C/5h.	57
Figura 23: Micrografia de MEV refratário sinterizado a 1500 °C/5h	58
Figura 24: Micrografia MEV de refratário sinterizado a 1500 °C/5h.	59
Figura 25: Análise de EDS realizado para confirmação das composições presentes.....	59
Figura 26: Módulo de ruptura à flexão.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos refratários em função da composição química	21
Tabela 2: Principais aplicações de α -alumina	27
Tabela 3: Composição química e as matérias-primas usadas na obtenção de alguns tipos de alumina eletrofundida	30
Tabela 4: Propriedades da Mulita.....	33
Tabela 5: Formulações utilizadas para confecção dos refratários de alta alumina com Agregado de mulita	41
Tabela 6: Tamanho médio de partículas das matérias-primas utilizadas na formulação.	45
Tabela 7: Resultados das propriedades tecnológicas dos corpos.	48
Tabela 8: Resultados dos valores de carga obtidos no ensaio de flexão.	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Refratários	18
3.1.1 Classificação dos Materiais Refratários.....	21
3.1.2 Aplicações dos Materiais Refratários.....	22
3.1.3 Refratário de Alta Alumina	24
3.2 Matérias-primas para os refratários	24
3.2.1 Alumina.....	25
3.2.1.1 Alumina Eletrofundida	29
3.2.1.2 Alumina Calcinada	30
3.2.1.3 Alumina Reativa	31
3.2.2 Mulita	32
3.2.2.1 A reação de multização.....	34
3.2.3 Zircônia	35
3.2.4 Módulo de ruptura à flexão.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Preparação dos corpos de prova	41
4.2 Ensaio para determinação das propriedades tecnológicas	42
4.3 Ensaio mecânico - módulo de ruptura à flexão	45
4.4 Análise mineralógica.....	46
4.5 Análise microestrutural	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Propriedades Tecnológicas.....	48

5.2 Análise Mineralógica	53
5.3 Análise Microestrutural	56
5.4 Resistência à flexão	60
6 CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos materiais tem sido motivado pela demanda de materiais que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada (MORAES, 2004).

A evolução na qualidade dos processos industriais contemporâneos vem tornando-se necessária cada vez mais. O aumento da qualidade dos materiais tem sido algo prioritário, para que estes possam suprir as necessidades da indústria quanto às necessidades requisitadas. Desta forma, compreende-se que as cerâmicas refratárias encaixam-se nestas circunstâncias, tendo em vista que estes são parte significativas principalmente da indústria do aço.

Neste contexto, é sabedor que em um mercado mundial competitivo e integrado é necessário um profundo conhecimento de refratários, para sua correta seleção e aplicação, como forma de reduzir os custos associados, garantido também maior vida útil dos mesmos em operação (BRAGANÇA, 2012).

Segundo a ABNT (1997), para cerâmicas refratárias, entende-se que este grupo compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas.

A alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material estrutural. Entre suas propriedades estão o módulo de elasticidade elevado, refratariedade alta, dureza alta, condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos, resistência ao ataque químico, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica alta. Entretanto, algumas propriedades, tais como tenacidade à fratura baixa, microestruturas grosseiras e resistência à flexão baixa, limitam sua gama de aplicações estruturais. Por isto, tem sido muito estudado os compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com outros materiais cerâmicos que possuam propriedades mecânicas que compensem a baixa tenacidade à fratura da alumina (ASSIS, 2008).

Dentre os refratários especiais que têm sido desenvolvidos para atender às solicitações severas na siderurgia, destacam-se os refratários de alta alumina com adição de agregado mulita-zircônia. O intuito de se utilizar o agregado mulita-zircônia substituindo uma parte da fração da alumina, é o de promover uma maior resistência ao choque térmico e excelente

manutenção de suas propriedades a alta temperatura (alta refratariedade), bem como alta resistência a flexão e a fadiga e boa tenacidade aliada a ótimas propriedades térmicas e mecânicas (BIASIBETTI, 2011). Estas propriedades se dão pelo fato da adição de partículas finas de zircônia não surtirem o efeito de tenacificação por microtrincamento em refratários, pois esses materiais já possuem uma microestrutura altamente microtrincada ou porosa (FERRARI, 2000).

Diversas rotas de processamento tem sido propostas na literatura para a obtenção de cerâmicas de mulita-zircônia e alumina-mulita-zircônia. Entretanto, devido a utilização de materiais de partida facilmente disponíveis, e portanto, ao baixo custo de obtenção, as rotas mais utilizadas são as de sinterização com reação e reação no estado sólido entre os óxidos precursores. No entanto, qualquer que seja a rota de processamento escolhida, o controle da microestrutura final é um passo fundamental para manter a homogeneidade da microestrutura e limitar a severidade dos defeitos críticos. Ainda, a microestrutura final deve ser capaz de acomodar transformações e microtrincamento (FERRARI, 2000).

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 (MARINHO, 2016).

Deste modo, de forma a compreender melhor o comportamento microestrutural e mecânico desses materiais, este trabalho teve intuito de estudar a evolução microestrutural de um refratário de alta alumina contendo diferentes teores de agregado de mulita e zircônia estabilizada, tratados termicamente em diferentes temperaturas no mesmo período de tempo, para que sejam possibilitadas comparações enquanto ao comportamento mecânico em relação a resistência a flexão e atuação destes agregados em relação a formação de fases e microestruturas finais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da temperatura de sinterização da formulação de um refratário composto por quatro tipos de alumina, com adição de zircônia e agregado de mulita, sendo estas com diferentes granulometrias, (mulita grossa e mulita misturada), quanto à resistência a flexão, formação de fases e microestruturas finais.

2.2 Objetivos específicos

- a) Analisar as propriedades tecnológicas das formulações obtidas após a sinterização;
- b) Caracterizar as fases formadas a partir de diferentes temperaturas de sinterização no intuito de contribuir com a compreensão do desempenho no ensaio mecânico;
- c) Verificar se a temperatura de sinterização foi significativa para influenciar a resistência ao módulo de resistência a flexão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos próximos tópicos, serão considerados os objetos de pesquisa pertinentes a este trabalho e que servem de embasamento técnico-científico para o desenvolvimento do estudo realizado, tendo como base o conhecimento sobre as cerâmicas refratárias, o refratário de alta alumina com agregado de mulita avaliado, e tendo como parâmetro as temperaturas na qual o mesmo foi submetido, bem como suas matérias-primas e principais ensaios executados.

3.1 Refratários

Segundo ABNT NBR 8826 (1997), material refratário é definido como sendo um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas.

Para Callister (2002) materiais refratários são materiais cerâmico que possuem como principais propriedades a de resistirem a temperaturas elevadas sem fundir-se ou decompor-se, e a de permanecerem não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. A utilização desses materiais está relacionada diretamente com essas duas características, sendo também importante a capacidade dos mesmos de proporcionar isolamento térmico (CALLISTER,2002).

De um modo geral, pode-se dizer que sem os materiais refratários a maior parte dos desenvolvimentos tecnológicos e científicos dos últimos 100 anos não teria ocorrido. Segundo dados recentes, existem atualmente no mundo cerca de 2000 empresas, produzindo aproximadamente 40 milhões de toneladas de diferentes tipos de refratários por ano. O maior cliente da indústria de refratários é a siderurgia, consumindo 70% de toda a produção mundial. As indústrias de cimento e cal ocupam a segunda posição com cerca de 7% (FERREIRA, 2006).

Tendo em vista as condições gerais em que os refratários se empregam, eles devem atender a três requisitos básicos (MOTA, 2010).

- Refratariedade - Os refratários devem suportar as temperaturas de serviço sem fundir ou colapsar;
- Estabilidade Mecânica - Os refratários devem suportar, sob altas temperaturas, as solicitações mecânicas, que sobre eles se exercem: compressões, cisalhamentos, expansões, abrasão, erosão, dentre outros;
- Estabilidade Química - Os refratários devem resistir às ações químicas e físico-químicas, que se podem originar na sua própria massa ou entre seus próprios componentes.

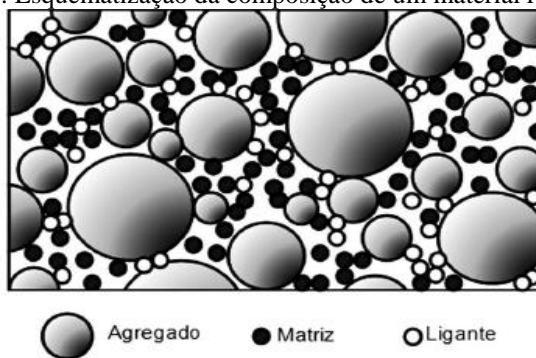
No entanto, dificilmente um mesmo material apresentará simultaneamente todas essas características. Dessa forma, a composição do material deve ser escolhida de acordo com a sua aplicação, ou seja, de forma a maximizar as propriedades relacionadas às solicitações mais críticas as quais o mesmo será submetido. Adicionalmente, a granulometria das matérias-primas que compõe o material refratário e seu empacotamento resultante, são determinantes de diversas propriedades dos materiais cerâmicos (GONÇALVES, 2011).

Uma fase quase sempre está presente em cerâmicas avançadas preparadas por compactação de pós e sinterização, são os poros. A porosidade pode ser caracterizada pela sua fração volumétrica e seu tamanho, forma e distribuição. O volume de poros pode variar entre zero e aproximadamente 90% da peça. Muitas propriedades são dependentes da forma e da distribuição dos poros. Os defeitos, em particular (vazios ou poros), desempenham um papel importante nos projetos de equipamentos e componentes cerâmicos, uma vez que a tenacidade a fratura é determinada pelo tamanho do maior defeito. Geralmente, as mudanças mais significativas que ocorrem durante o processo de queima são: O aumento no tamanho de partícula e mudanças na morfologia e tamanho dos poros, que usualmente leva a uma diminuição da área específica. A eliminação da porosidade maximiza certas propriedades, tais como tensão de ruptura, translucidez e condutividade térmica (SOUSA, 2015).

Dentre os diversos elementos químicos encontrados na superfície da Terra, poucos podem ser utilizados para fabricação de refratários, entre eles: silício (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cromo (Cr), zircônio (Zr) e carbono (C). Estes elementos formam óxidos com propriedades refratárias, como o SiO_2 , o Al_2O_3 , o MgO e o ZrO_2 . Neste grupo de materiais, podem ser formadas combinações com bom desempenho frente a altas temperaturas. O óxido de cromo (Cr_2O_3), por exemplo, é volátil, porém, pode ser combinado vantajosamente a materiais como o magnésio para formar a cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$), um espinélio básico. Já o carbono pode ser usado diretamente após tratamento denominado grafitação ou combinado com Si (silício) formando carbetos de silício (SiC) (RAAD, 2008).

Em termos de constituição, os refratários são compostos normalmente por uma fração de materiais pouco reativos, denominados agregados e uma fração fina e reativa com maior área específica, denominada matriz (Figura 1). Os agregados são partículas grosseiras da ordem de milímetros e constituem cerca de 60 a 80% de toda a formulação e atuam como mecanismo de aumento da resistência ao choque térmico e de corrosão, quando quimicamente adequados. Uma vez que a matriz é a região mais reativa do sistema, a maioria dos estudos em refratários tem como objetivo avaliá-la e aprimorá-la, visando melhoria geral de propriedades (FERREIRA, 2006).

Figura 1: Esquemática da composição de um material refratário



Fonte: (SAKO e PANDOLFELLI, 2014)

Os agregados, cuja dimensão pode chegar à escala de milímetros, são os componentes que apresentam maior resistência à fluência e à corrosão. Esta fração grosseira é ainda observada mesmo em caso de corrosão severa. Isto é consequência da maior resistência à dissolução, característica intrínseca à menor área de contato exposta ao meio (menor razão de área superficial por volume). Em geral, quanto maior a pureza e menor a porosidade do agregado, maior será a resistência à corrosão. É importante destacar também que os agregados são formados por partículas pequenas e/ou grãos policristalinos, cuja ligação é formada no processo de calcinação à morte e sinterização ou eletrofusão da matéria-prima. A ligação direta entre grãos (monogrãos ou cristalitos) proveria alta resistência à corrosão (BRAGANÇA, 2012).

Acredita-se que o correto conhecimento das propriedades dos agregados poderia auxiliar de maneira significativa o projeto de refratários com melhores características. Desta forma, a engenharia de microestrutura deveria focar não apenas a interação matriz – agregado, mas também no projeto do agregado refratário (FERREIRA, 2006).

A matriz é o conjunto das partículas finas, geralmente menores que 100 μm , que tem por objetivo aumentar a densidade de empacotamento do material, devido o preenchimento dos espaços vazios deixados pelo agregado, e os ligantes são utilizados para conferir resistência mecânica inicial da composição refratária (SAKO e PANDOLFELLI, 2014).

A matriz é formada por partículas bem menores que os agregados e apresenta normalmente mais impurezas, como óxidos diversos e silicatos (principalmente os de ferro e de cálcio), além de considerável maior porosidade que os agregados, sendo por isso a região que sofre maior corrosão. Normalmente, a corrosão química nos refratários começa pela penetração da escória através dos poros e, em casos de corrosão severa da matriz, ocorre à remoção/dissolução da matriz, de modo que os agregados fiquem soltos e posteriormente são erodidos do refratário (BRAGANÇA, 2012).

3.1.1 Classificação dos Materiais Refratários

Em termos tecnológicos, os materiais refratários são classificados como materiais cerâmicos tradicionais. Porém, avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas em vários campos da ciência e tecnologia, decorrentes de engenharia de aplicação, pesquisa e desenvolvimento, têm transformado os materiais refratários em produtos altamente especializados, inovadores e de elevado grau de sofisticação. As inovações desenvolvidas vão desde a otimização das microestruturas cerâmicas até a utilização de novas matérias-primas sintéticas; e, ainda, programas computacionais e equipamentos robotizados (COTTA e RODRIGUES, 2014).

William d. Callister (2002) classifica os refratários em quatro categorias: Argila refratária, sílica, básica e refratários especiais. Uma terceira classificação é dada pela matéria-prima ou componentes químicos principais, sendo divididos tais materiais em de sílica, sílico-aluminosos, de mulita, magnésiano-cromíticos, cromítico-magnesianos, de carbetos de silício, de grafita, de carbono, de zircônia, de zirconita, de espinélio, e outras (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação dos refratários em função da composição química

CLASSIFICAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS	EXEMPLOS
Ácido, que apresentam algum grau de combinação com refratários básicos;	Sílica, Semi-Sílica, Aluminossilicato;
Anfótero, consistem de óxidos metálicos que resistem à ação de bases;	Magnesita, Cromita-Magnesita, Magnesita-Cromita, Dolomita;
Básicos	Magnésia, Magnésia - Cromo, Dolomita, Magnésia-Carbono, Cromo, Cromo-Magnésia, Dolomita, Forsterita, Espinélio;
Especiais	Carbeto de Silício, Carbeto Metálicos, Grafita pura, Grafita.

Fonte: Adaptado D (MOTA, 2010)

Os materiais refratários podem ainda ser classificados em dois grupos principais:

- O grupo dos materiais conformados (prensados), ou moldados, definidos como materiais refratários moldados antes de sua aplicação final, como, por exemplo, tijolos, placas, válvulas, blocos, etc.
- 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 (RAAD, 2008).

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 (SAKO e PANDOLFELLI, 2014).

Há ainda uma outra modalidade de materiais com funções similares, os materiais isolantes ou de isolamento térmico, que possuem função de conservação de energia calorífica. Neste grupo encontram-se as mantas isolantes, os tijolos isolantes, entre outros (RAAD, 2008).

3.1.2 Aplicações dos Materiais Refratários

O consumo de refratários é parte significativa do custo de produção do aço. Nos últimos anos, a produção anual de aço brasileiro foi de aproximadamente 33 milhões de toneladas, enquanto o consumo anual de refratários foi de 450 mil toneladas. As aciarias consomem em média entre 5 e 15 kg de refratário por tonelada de aço produzida, sendo grande parte deste consumo em refratários de panelas. O indicador de consumo específico de refratários (kg/ton aço) em siderúrgicas brasileiras é compatível com os melhores valores mundiais (BRAGANÇA, 2012).

Estudando-se a demanda de refratários por esse setor, verifica-se que as mudanças nos processos siderúrgicos influenciaram o perfil da demanda desses produtos. Para se realizar as operações de uma indústria siderúrgica, é necessário que os equipamentos sejam revestidos com materiais refratários, visto que as temperaturas de atuação dos equipamentos são muito elevadas, podendo prejudicar seu desempenho e danificar sua carcaça, caso não sejam devidamente revestidos (COTTA e RODRIGUES, 2014).

A escolha do refratário ideal para cada aplicação depende do mecanismo físico-químico que é predominante no processo. As propriedades e especificações técnicas requeridas ao refratário decorrem basicamente da posição de sua aplicação ao longo do equipamento, do tipo de interação com as matérias-primas e escória, e dos produtos das reações de transformações.

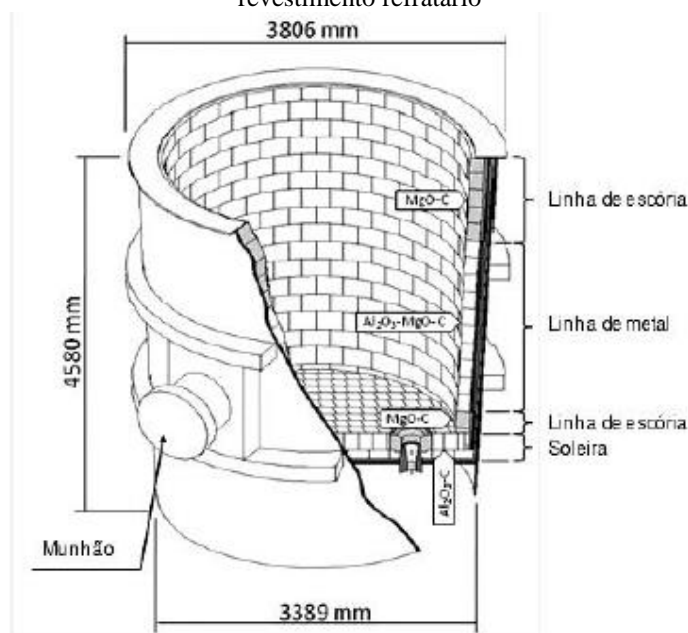
O desempenho dos produtos refratários dependerá do resultado das suas propriedades nas condições de sua utilização. (COTTA e RODRIGUES, 2014).

Em materiais refratários, as trincas podem se originar devido a solicitações mecânicas severas de origem térmica, danificando o material ao longo do tempo de aplicação. A tensão num revestimento refratário ocasionada pela variação volumétrica não-uniforme, devido a um gradiente de temperatura, pode promover nucleação e crescimento de trincas, o que diminui a resistência mecânica e, portanto, a durabilidade (MIYAJI, 2012).

As solicitações impostas aos refratários variam expressivamente em cada etapa do processo de fabricação do aço. Nas panelas de refino secundário (Figura 2), os principais mecanismos de desgaste do revestimento estão associados aos constantes ciclos de choque térmico, ao ataque corrosivo das escórias básicas e à penetração de escória e metal líquido. Além destes, outros mecanismos também atuam em regiões específicas, como o impacto do metal no fundo da panela e o ataque erosivo em áreas próximas do local de vazamento do aço (SAKO e PANDOLFELLI, 2014).

Dessa forma a tendência observada passou a ser para refratários de melhor qualidade, exigindo-se maior conteúdo tecnológico. Dentre os refratários especiais que têm sido desenvolvidos para atender às solicitações severas na siderurgia, destacam-se os refratários de alta alumina ligado a carbono com adição de agregado eletrofundido de mulita-zircônia utilizados para confecção das placas de válvula gaveta (FERRARI, 2000)

Figura 2: Desenho esquemático de uma panela de aço utilizada na fabricação do aço, evidenciando o revestimento refratário



Fonte: (SAKO e PANDOLFELLI, 2014)

3.1.3 Refratário de Alta Alumina

Os refratários de alta alumina são bastante usados em fornos para produção de cimento e cal, também em algumas coberturas como em fornos elétricos de fusão de aço. Esses refratários contêm entre 70 a 90% de alumina na microestrutura final e são classificados de acordo com o teor de alumina no refratário. Compreendem também o grupo dos refratários de mulita na faixa de 56 - 79% em alumina. São conformados por prensagem e sinterizados de acordo com a necessidade da aplicação. Utilizados em temperaturas mais elevadas que as argilas comuns numa aplicação de até 1900°C. Estes refratários têm como principais aplicações os fornos rotativos para fabricação de cimento, fornos para cal, superestrutura de fornos de vidraria, câmara de combustão, fornos de tratamento térmico e reaquecimento, caldeiras, fornos de indução de metais ferrosos e não ferrosos (MOTA, 2010).

Entre os diversos seguimentos industriais, a siderurgia tem sido o principal consumidor de refratários. Estudando-se a demanda de refratários pelos diversos segmentos industriais, verifica-se que as mudanças de processos siderúrgicos influenciaram o perfil da demanda destes produtos. A tendência observada passou a ser para refratários de melhor qualidade exigindo-se maior conteúdo tecnológico. Nesse contexto o projeto da microestrutura tem um papel relevante (COTTA e RODRIGUES, 2014).

Refratários de Alta Alumina contendo agregado de mulita-zircônia possuem uma microestrutura resultante logo após a sinterização, que não é ainda uma microestrutura de equilíbrio. O mais importante é que a transformação em direção ao equilíbrio durante a operação do refratário em alta temperatura, em função do tempo, promova uma melhora significativa da resistência a fluência, que combinada com o aumento da resistência ao dano ao choque térmico devido a presença do agregado, coloque sobre esses refratários boas perspectivas de aplicação tecnológica (FERRARI, 1999).

3.2 Matérias-primas para os refratários

Existem poucos elementos químicos cujos compostos possuem um elevado ponto de fusão que se encontram na crosta terrestre e com suficiente abundância para a sua utilização na fabricação de refratários. (MOTA, 2010) A qualidade de um Material Refratário vai depender diretamente da pureza de suas matérias-primas, da calcinação das mesmas e do processo de

conformação. Estes fatores, assim como a qualidade de outros materiais adicionados, vão ser à base da constituição da microestrutura do mesmo (BRAGANÇA, 2012).

Neste sentido, a compreensão da matéria-prima refratária é uma parte essencial dessa tecnologia. Isso porque as propriedades químicas e físicas específicas de uma matéria-prima controlam as propriedades finais do produto refratário (COTTA e RODRIGUES, 2014). Estes elementos são: silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo, zircônio e carbono. Entretanto, muitos deste se encontram em depósitos de suficiente pureza, o que facilita sua utilização direta. Entre estes se destacam as argilas (Si, Al), rochas (Si), magnésita (Mg), dolomita (Mg, Ca), cromita (Cr, Fe, Al) e minerais de zircônio. O carbono se obtém de carvão mineral, petróleo e grafite natural. Na maioria das vezes os materiais para refratários podem ser obtidos através de tratamentos químicos e entre eles se destaca a obtenção de magnésia da água do mar e a alumina a partir da bauxita (MOTA, 2010).

Nos próximos tópicos, serão discorridos as principais matérias-primas utilizadas neste trabalho.

3.2.1 Alumina

A alumina é encontrada na crosta terrestre como um componente em minerais de alumino silicatos como a bauxita. Sua principal forma de obtenção é através do processo Bayer, onde as aluminas de alta pureza derivadas deste processo, são classificadas como alumina tabular, alumina fundida e alumina especialmente calcinada. Além do processo Bayer, a alumina (sem especificar qual delas) também pode ser preparada por vários outros tipos de processos químicos diferentes, seja para sua produção em pequena escala, no caso de projetos especiais, seja para sua produção em grande escala, utilizada pela indústria, seja no desenvolvimento de novas rotas de síntese (MARCOS, 2008).

Devido a uma forte ligação química entre os íons Al^{3+} e O^{2-} (pois tem alto calor de formação (-400 Kcal/mol)), a alumina tem uma estabilidade química até muito próximo do seu ponto de fusão (2050°C), a maior dureza dentre os óxidos industrialmente utilizados e alta resistência mecânica. Quanto as suas propriedades físicas e mecânicas, pode-se observar que a resistência mecânica é alta em temperatura ambiente, mas diminui bastante a partir de temperaturas acima de 1100°C (MARQUES, 2006).

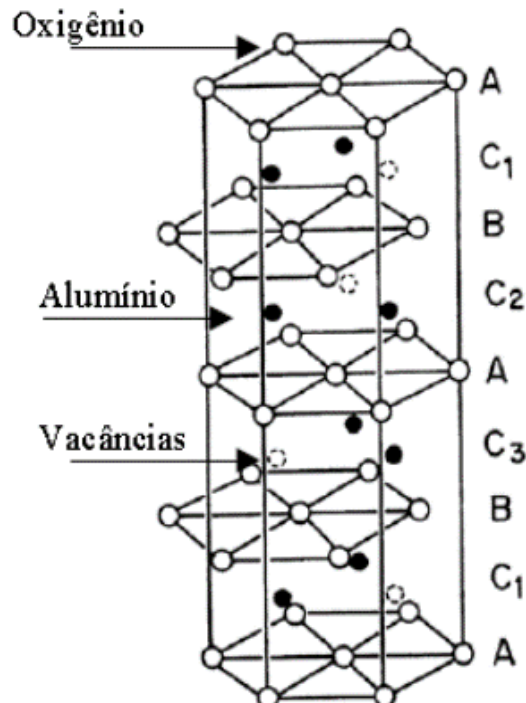
Marinho e Rabelo (2014), afirmam que a alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material estrutural e também como um importante refratário para a siderurgia, por exemplo. Entre suas propriedades estão alta refratariedade, dureza, resistência ao ataque

químico, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica, módulo de elasticidade e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos.

A alumina fundida é utilizada em uma variedade de produtos como abrasivos, isolantes, ponteiros, ferramentas de corte e refratários. A alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) apresenta várias fases cristalinas, α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; que surgem durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio. A fase mais estável termodinamicamente é a α -alumina, que ocorre quando o hidróxido de alumínio é aquecido a uma temperatura superior a 1100°C . Suas ligações são predominantemente iônicas e a rede é hexagonal compacta (SOUSA, 2015).

A α - Al_2O_3 possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Figura 3), com os íons de alumínio ocupando os 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 (ASSIS, 2008). Esta estrutura além de ser do tipo hexagonal, é estável em temperaturas acima de 1200°C , sendo utilizada em diversas aplicações estruturais e elétricas como mostra a Tabela 2 (MARQUES, 2006).

Figura 3: Estrutura cristalina da α - Al_2O_3



Fonte: (ASSIS, 2008)

Esta estrutura além de ser do tipo hexagonal, é estável em temperaturas acima de 1200°C, sendo utilizada em diversas aplicações estruturais e elétricas como mostra a Tabela 2 (MARQUES, 2006)

Tabela 2: Principais aplicações de α -alumina

Aplicação	Função	Característica Principal
Vidros	Fonte de Al ₂ O ₃	Pureza e inércia química
Cerâmicas de Alta Alumina	Fonte de Al ₂ O ₃	Estabilidade reológica e granulométrica
Rolos Cerâmicos	Aumento da Refratariedade da matriz, contribuição ao empacotamento do refratário e formação de compostos aluminosos	Estabilidade térmica, reológica e granulométrica
Isoladores Elétricos	Elevar resistência elétrica	Inércia química
Elementos de Moagem	Fonte de Al ₂ O ₃	Estabilidade reológica e granulométrica
Refratários	Aumento da Refratariedade da matriz, contribuição ao empacotamento do refratário e formação de compostos aluminosos	Estabilidade térmica, reológica e granulométrica
Esmalte e Fritas	Elevar resistência química e à abrasão	Inércia química

Fonte: Adaptado (MARCOS, 2008)

Assim como para os materiais cerâmicos em geral, a alumina tem muitas de suas propriedades de interesse como material para Engenharia vinculada a sua microestrutura. Embora tantas propriedades mecânicas favoráveis, Assis (2008), afirma sobre as limitações da alumina, onde a mesma é um material que apresenta uma fragilidade grande, tenacidade à

fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos. A presença de poros também é responsável por uma grande variação na elasticidade do material (SOUSA, 2015).

A perda da resistência mecânica com o aumento da porosidade é bem conhecida para os materiais cerâmicos. A Equação 1, de origem empírica, descreve esta relação para corpos cerâmicos à base de alumina, onde a resistência à flexão (σ_{rf}) diminui exponencialmente em função da fração volumétrica da porosidade (P) (MARQUES, 2006).

$$\sigma_{rf} = \sigma \cdot \exp(-nP) \text{ (Equação 1)}$$

σ_{rf} = resistência à flexão do material com porosidade (MPa);

n = constante experimental;

P = porosidade (fração volumétrica).

A energia de fratura é afetada pela microestrutura da alumina, através do tamanho e das formas dos poros, dos tamanhos de grãos e pela presença de uma segunda fase, assim como pela temperatura. Um aumento na quantidade de poros e a presença de grãos grandes resultam em uma redução na energia de fratura da cerâmica (ASSIS, 2008).

Em relação às propriedades químicas, a alumina é quimicamente bastante estável e tem uma alta resistência à corrosão. Esse material é insolúvel em água e muito pouco solúvel em ácidos fortes e soluções alcalinas. A pressão de vapor (em KPa) é pequena inclusive em altas temperaturas: 0,13 em 2148°C, 1,33 em 2385°C e 13,3 em 2665°C (MARQUES, 2006).

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. Se não fosse pelo choque térmico, o tijolo refratário ideal seria um monocristal de alumina (SEGADÃES, 1997).

3.2.1.1 Alumina Eletrofundida

Este tipo de alumina é obtida pela eletrofusão de material aluminoso. Podem ser fundidas com silício (mulita), óxido de cálcio (cimento), óxido de magnésio (espinélio), óxido de zircônio, etc. O óxido de alumínio possui propriedades como elevada dureza e alto ponto de fusão, requisitos básicos para a produção de materiais abrasivos e refratários respectivamente (ANDREU, 2007).

A eletrofusão é o processo utilizado para a produção de alumina Eletrofundida. Esta 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. A classificação da alumina eletrofundida produzida está relacionada com a matéria-prima utilizada e suas impurezas. A alumina eletrofundida também não reage bem com as outras matérias – primas. Comparada a alumina tabular é menos sujeita a deformações a altas temperaturas e apresenta considerável resistência a abrasão e corrosão. Sua aplicação se dá principalmente a indústria de refratários e abrasivos (FARIA, 2005).

Parte-se de um material particulado e produz-se um bloco fundido que precisa ser transformado em partículas através de processos de cominuição. Algumas propriedades particulares dos materiais produzidos desta maneira justificam todo esse processamento, como a elevada dureza (tamanho grande do cristal) e baixa reatividade (poucos contornos de grãos) (T.L.M DE MORAIS, 2001).

A produção em escala industrial foi iniciada para atender a necessidade de melhoria das qualidades do córindon natural e a reprodutibilidade das mesmas. Há vários tipos comerciais de alumina fundida. Elas diferem principalmente na composição química e no tamanho do cristal (sendo este dependente da taxa de resfriamento). Alguns dos tipos de alumina fundida são: (1) marrom; (2) branca; (3) rosa e rubi; (4) monocristalina; e (5) preta. A Tabela 3 mostra composição química e as matérias-primas usadas na obtenção dos tipos de alumina fundida citados (MARCOS, 2008).

Tabela 3: Composição química e as matérias-primas usadas na obtenção de alguns tipos de alumina eletrofundida

Matérias-primas	Alumina Calcinada	Alumina Calcinada + FeCr ₂ O ₄	Alumina Calcinada + Cr ₂ O ₃	Bauxito	Bauxito, Pirita e Coque	Bauxito e Coque	Bauxito e Coque
Composição%	Branca	Rosa	Rubi	Preta	Monocristalina	Marrom	Marrom
Al ₂ O ₃	99,53	98,79	96,77	71,7	99,27	96,66	94,12
TiO ₂	-	0,28	0,25	4,25	0,57	2,3	3,05
SiO ₂	0,04	0,18	0,11	12	0,03	0,6	1,65
Fe ₂ O ₃	0,1	0,33	0,18	8,3	0,08	0,3	0,2
Na ₂ O	0,33	0,23	0,61	-	0,05	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	-	0,07	2,03	-	-	-	-
MgO	-	-	0,04	1,2	-	0,12	0,55
CaO	-	0,12	0,01	2,6	-	-	0,4
C	0,03	0,02	-	-	-	-	0,04

Fonte: Adaptado (MARCOS, 2008)

3.2.1.2 Alumina Calcinada

Esta alumina é um produto do processo Bayer. A calcinação se dá em fornos rotativos ou de leito fluidizado em temperaturas próximas de 1250°C, promovendo a formação da estrutura alfa pois, suas partículas constituem-se de aglomerados de fases cristalinas intermediárias do processo de conversão, para este tipo de estrutura, apresentando portanto, área superficial relativamente alta e, em consequência, boa facilidade de fusão (Alumina Calcinada APC.).

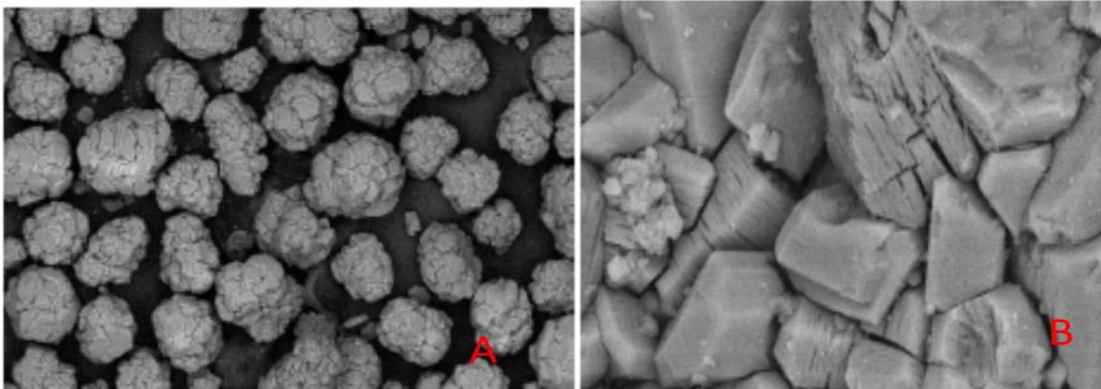
A classificação das aluminas calcinadas é dada principalmente pela pureza e reatividade térmica do produto, qualidade estas que são avaliadas pelo teor de óxido de sódio, teor de alfa-alumina, área superficial e tamanho médio de partícula primária. A diversidade de aplicações para alumina calcinada pode ser explicada pela gama surpreendente de propriedades que podem ser obtidas, dependendo da sua qualidade. Este tipo de alumina é normalmente utilizada na fabricação de refratários, cerâmicas técnicas e cimentos de aluminato de cálcio, sendo portanto a de maior aplicação comercial (FARIA, 2005).

Algumas propriedades da alumina calcinada 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. (OLIVEIRA, 1999)

Por se tratar de um material sintético, a alumina calcinada apresenta elevada consistência química e granulométrica, particularmente quando comparada com as fontes naturais de óxido de alumínio. (Alumina Calcinada APC.)

Figura 4:(A) Alumina calcinada - MEV Ampliação de 300 X, 50 μm
(B) Alumina Calcinada - MEV Ampliação de 3000 X, 5 μm



Fonte: ALCOA

3.2.1.3 Alumina Reativa

Aluminas reativas são aluminas de elevada pureza (99,7 a 99,99% Al_2O_3) e pequeno tamanho de cristal primário (<1mm), obtidas a partir de processos especiais de precipitação e moagem adequadas para produção de cerâmicas com alto grau de densidade e microestrutura homogênea (ANDREU, 2007).

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 (GONÇALVES, 2011).

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 (RICHERSON, 1992).

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 (SMALLMAN e BISHOP, 1999).

3.2.2 Mulita

O comportamento mecânico das cerâmicas refratárias depende bastante das características da interface matriz/agregado. Quando submetidos a temperaturas elevadas reações químicas ocorrem, modificando a natureza desta interface (PRATO, BALDO e LIBARDI, 2000).

Mulita é uma das principais matérias-primas da indústria cerâmica, com excelentes propriedades térmicas e mecânicas. Ela é formada quando sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) se combinam em temperaturas acima de 1400°C para formar uma fase cristalina cuja composição estequiométrica apresenta a seguinte fórmula ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo portanto, um silicato-aluminoso, com 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% em composição em massa de SiO_2 . O composto raramente é encontrado na natureza, devido as suas condições típicas de formação as quais dependem de altas temperaturas e baixas pressões (FERNANDES, 2014).

A mulita é um material promissor para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas. O grande interesse nos últimos anos pelo estudo das cerâmicas muliníticas e compósitos de matriz mulinítica se deve as propriedades únicas que este material apresenta (Tabela 4), tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($k=2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200^\circ\text{C}= 4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($=6.5$ em MHz), boa estabilidade química, alta refratariedade, e boas propriedades a altas temperaturas (FEITOSA, PINHEIRO e CHINELATTO).

Essas propriedades são altamente dependentes da uniformidade dos grãos, tamanho dos poros e quantidade de fase vítrea nos contornos de grão. Pode-se mencionar como principais aplicações, os fornos de redução de ferro-ligas, confecção de moldes para microfusão, trocadores de calor, turbinas à gás, motores de combustão interna, tijolos refratários, vagonetes e mobílias de fornos cerâmicos entre outras. Em relação as propriedades elétricas, a mulita possui baixa constante dielétrica, que combinada com o baixo coeficiente de expansão térmica

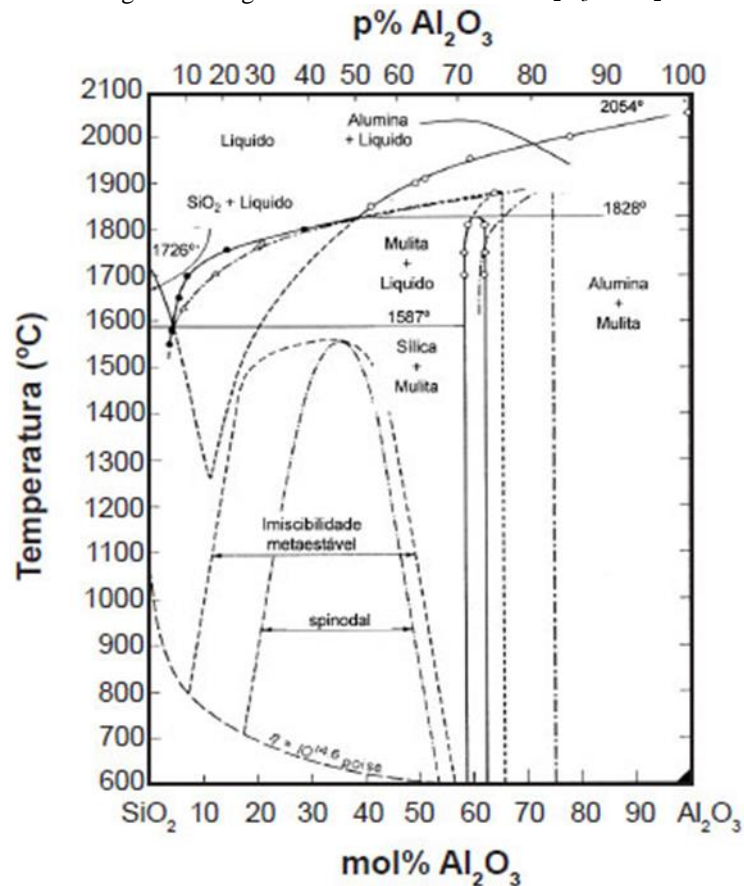
próximo ao do silício, faz com que seja utilizada em dispositivos microeletrônicos, como substrato, na nova geração de computadores (FEITOSA, 2011).

Tabela 4: Propriedades da Mulita

Propriedades da Mulita	
Grandezas	Valores
Coefficiente de Expansão Térmica	$4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Constante Dielétrica	4.5 - 4.6
Densidade	3.17 g/cm^3
Módulo de Elasticidade	13.8 - 34.5 Gpa
Condutividade Térmica	$0.06 \text{ Wcm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Índice de Refração	1.648
Ponto de fusão	Acima de 1800°C
Resistência à Flexão	300 - 540MPa

Fonte: Adaptado (FEITOSA, 2011)

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal. A mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - 71,8 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,25$ e densidade $3,16 \text{ g/cm}^3$, rica em sílica, apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto que a mulita 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - 77,3 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,40$ e densidade $3,22 \text{ g/cm}^3$, rica em alumina, apresenta uma estrutura tetragonal. A estrutura ortorrômbica corresponde a uma célula unitária com parâmetros iguais a: $a=0,76 \text{ nm}$, $b=0,77 \text{ nm}$ e $c=0,29 \text{ nm}$, e o cristal apresenta um desdobramento do pico no difratograma de raios X próximo a 26° ($2\theta - \text{CuK}\alpha$), referente aos planos cristalinos [120] e [210]. Normalmente a mulita preparada em temperaturas próximas de 1.000°C apresenta uma estrutura tetragonal ($a=b$), resultando em um único pico no difratograma de raios X em 26° ($2\theta - \text{CuK}\alpha$) (MINATTI, 2009).

Figura 5: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 

Fonte: (MINATTI, 2009)

A reação de formação da mulita é um fenômeno complexo que pode ser afetado por diversos parâmetros como granulometria dos precursores, velocidade de aquecimento e temperatura de tratamento térmico. Diversos trabalhos que investigaram essa reação apontam para a natureza da fonte de sílica como uma das principais variáveis capaz de afetar tanto seu rendimento, como sua cinética e a morfologia dos produtos formados. Por se tratar de uma reação em estado sólido baseada em difusão mútua dos reagentes, a utilização de fontes de sílica com maior reatividade (reduzido tamanho de partícula e estrutura amorfa) tende a acelerar o processo e a permitir que o mesmo ocorra em menores temperaturas (FEITOSA, 2011).

3.2.2.1 A reação de multização

A multização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento a partir da reação de alumina e sílica. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente, os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso.

Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido formado se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase mulita. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (SOUSA, 2015) (MAGLIANO., 2010).

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 (MARINHO, 2016).

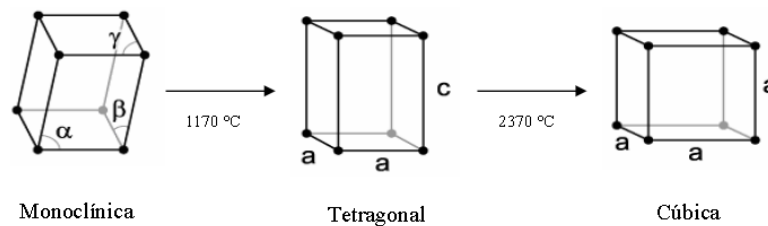
Dois métodos são usualmente empregados para maximizar a quantidade final de mulita: o aumento da temperatura do tratamento térmico, ou redução da temperatura de início da reação de mulitização, sendo o último economicamente mais viável e de grande interesse para a indústria de refratários. Essa redução 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 (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010.).

3.2.3 Zircônia

O Zr é um metal duro, resistente à corrosão e utilizado principalmente no revestimento de reatores nucleares devido a sua capacidade de absorver nêutrons. O ZrO_2 , também conhecido como zircônia, é um dos materiais cerâmicos mais estudados (GROSSO, 2016).

A zircônia pode ser obtida a partir de cerca de vinte minerais sendo os mais importantes os relativos ao grupo dos ortossilicatos de zircônio (zirconita) e, dióxido de zircônio (badeleita). À pressão ambiente, a zircônia apresenta três formas polimórficas em função da temperatura: fase monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 6). A transformação da fase tetragonal (t) para a fase monoclinica (m), durante resfriamento, ocorre acompanhada de um aumento substancial do volume (~ 4,5 %), suficiente para fraturar o material. Essa transformação é reversível e tem início à aproximadamente 950 °C no processo de aquecimento (TABARELLI, 2012).

Figura 6: Representação das fases cristalinas da zircônia



Fonte: (SANTOS, 2008)

Este metal é um material cerâmico de alto desempenho que encontra aplicações na indústria biomédica e de energia devido à sua combinação ímpar de resistência, tenacidade à fratura, condutividade iônica e baixa condutividade térmica. Estas propriedades estão em grande parte associadas com a estabilização das fases tetragonal e cúbica através de ligações com íons aliovalentes (de valências diferentes). A grande concentração de vacâncias introduzidas para compensar o desbalanceamento de carga ocasionado pela ligação aliovalente é responsável tanto pela condutividade iônica excepcionalmente elevada, como pela excepcionalmente baixa condutividade térmica (CAMERINI, 2013).

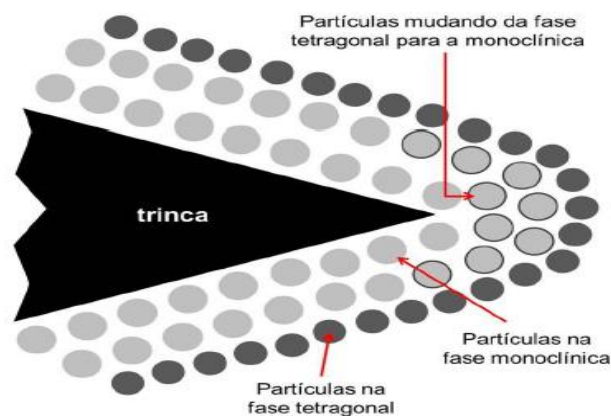
A fase estável da Zircônia pura até 1170° C é a monoclinica. A fase tetragonal ocorre no intervalo de temperatura entre 1170° C e 2370° C (cada átomo de Zircônia em oito átomos de oxigênios como vizinhos quatro a uma distância de 0,2445 nm e outros quatro a uma distância de 0,2065 nm.) A fase cúbica, estável na faixa de temperatura de 2370° C até o ponto de fusão, 2689° C, tem estrutura cristalina do tipo fluorita em que cada átomo de zircônia é coordenado por oito oxigênios equidistantes e cada átomo de oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomo de zircônia (LUCCHESI, 2006).

A alta tenacidade de alguns compostos de zircônia é atribuída à restrição da transformação de fase tetragonal para monoclinica (T → M) e a sua posterior liberação, que ocorre durante a propagação da trinca. Esse mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase é causado pela transformação martensítica da fase tetragonal – retida em estado metaestável a partir do uso dos aditivos mencionados anteriormente (MgO, CaO, Y2O3) – para a fase monoclinica, de maior volume (CAMERINI, 2013).

Com a propagação de trincas no corpo cerâmico ocorre a transição de fase das partículas de zircônia na região próxima da ponta de trinca, que passam da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável através de transformação martensítica (Figura 7). Esta transformação ocorre com aumento de volume das partículas por aproximadamente 3 a 5 % e

produz tensões de compressão que dificultam a passagem da trinca. A produção de microtrincas e o processo de dispersão de energia associado também pode permitir um mecanismo adicional de aumento de tenacidade do material (CAMERINI, 2013).

Figura 7: Representação esquemática da transformação de fase martensítica que ocorre em virtude da concentração de tensões na ponta de uma trinca que se propaga em um corpo de zircônia parcialmente estabilizada.



Fonte: (CAMERINI, 2013)

3.2.4 Módulo de ruptura à flexão

Compreende-se que a maior parte da aplicação de refratários é no setor siderúrgico, sendo sua utilização em fornos. Estes são submetidos a uma série de esforços, como excesso de folga entre o anel externo de rolamento (pista) e a carcaça do forno, irregularidades nas superfícies de rolamento de anéis externos (pistas) e roletes de apoio assim como superaquecimento localizado na carcaça metálica. Além destas solicitações 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 piropásticos. (FERREIRA, 2006)

A fratura é um dos dois modos de ruptura mais comuns em revestimentos refratários de vasos modernos de processamento industrial. O outro é o ataque químico ou corrosão por material contido nos vasos de processamento, geralmente metais no estado fundido ou vidros a temperaturas muito elevadas (CUNHA- DUCAN BRADT, 2003). Basicamente, há duas classificações que usualmente são aceitas para explicar o mecanismo de fratura em materiais

cerâmicos. Uma está baseada no mecanismo de fratura puramente elástica e a outra no mecanismo de fratura elasto-plástica. Estes mecanismos vão depender do tamanho das partículas impactantes. (MARQUES, 2006)

A fratura puramente elástica funciona bem para partículas nas quais o raio no ponto de impacto é maior que o raio crítico (maior que 200 μm) e produzem trincas cônicas chamadas trincas de Hertzian. Entretanto, para o caso da fratura puramente elástica é necessário que haja uma intersecção entre várias fraturas cônicas para ocorrer o desprendimento do material da superfície. No caso da fratura elástico-plástica, a remoção de material pode acontecer sem que haja essa intersecção entre as trincas (MARQUES, 2006).

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) que é definido como a tensão máxima de tração na ruptura e obtido por cálculos do momento fletor máximo. (SATORI, 2009) No caso de refratários, existe um teste padrão simples para medida da resistência mecânica. Este é baseado na equação 2 (CUNHA-DUCAN BRADT, 2003):

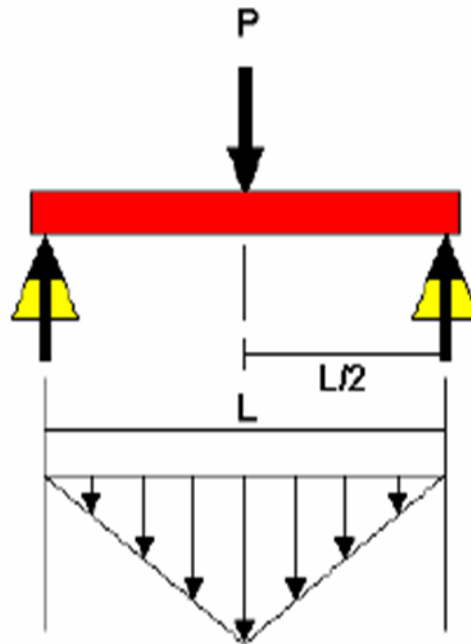
$$\sigma_f(MoR) = \frac{3.P.L}{2.b.h^2} \text{ (Equação 2)}$$

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 (CUNHA-DUCAN BRADT,2013).

A tensão de flexão é a tensão dominante em um ensaio de flexão, produto de carregamentos transversais em uma dada seção (DUARTE, 2000).

Os ensaios de flexão possibilitam a determinação do módulo de elasticidade na flexão e também da resistência a flexão. No ensaio de flexão de três pontas a amostra fica apoiada nas suas extremidades e é carregada em um ponto central equidistante de cada suporte (Figura 8). As amostras no ensaio de flexão podem ser de secção circular ou retangular e comprimentos determinados. É aplicada uma carga lentamente nos corpos de prova até o rompimento dos mesmos (SATORI, 2009).

Figura 8: Esquema do ensaio de flexão em três pontos.



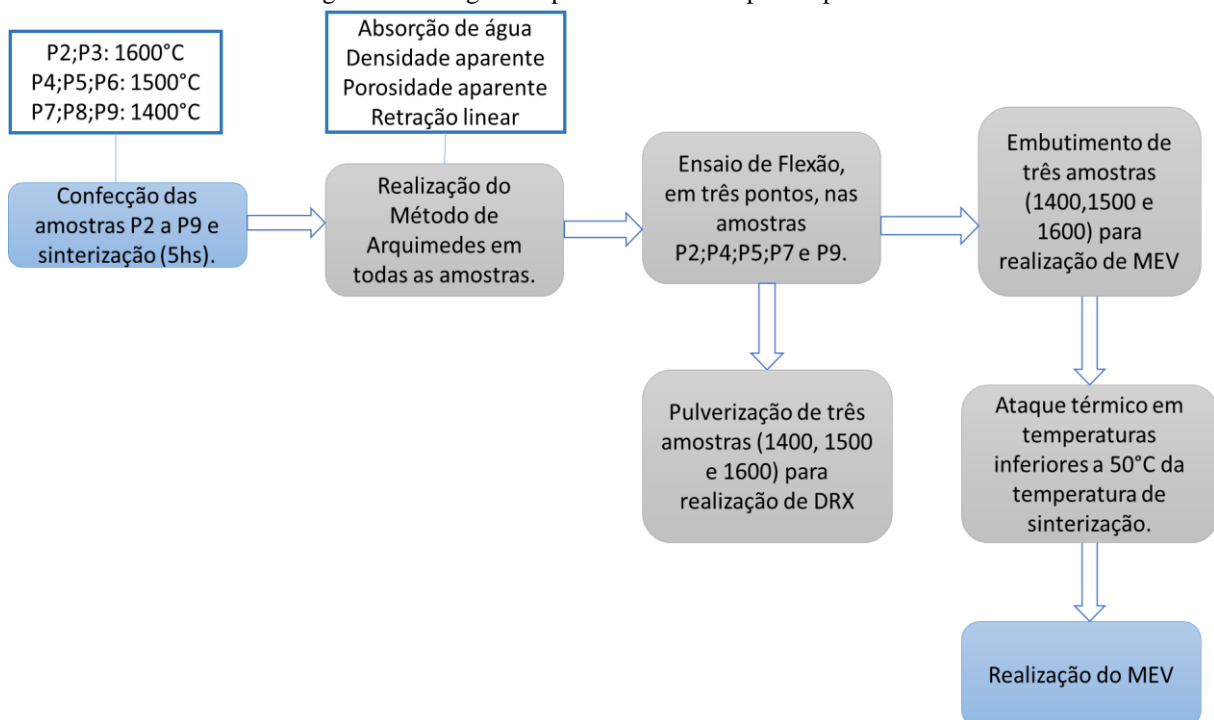
Fonte: (SATORI, 2009)

Para a grande maioria dos casos, revestimentos ou sistemas refratários não suportam severas condições de carregamento. Sua função é principalmente revestir. Durante sua aplicação, refratários não possuem um papel estrutural importante. Por estas razões, refratários não precisam ser muito resistentes, apenas resistentes o suficiente para manter sua integridade. Tipicamente, refratários apresentam resistência à flexão ou resistência flexural de acordo com a equação (1) na faixa de 10-40 MPa (~1500 a 6000 psi) à temperatura ambiente. Frequentemente, o revestimento refratário dos vasos de processo são combinados com a estrutura de aço dos mesmos, ou suportados por suas superestruturas ancoradas. Na maioria das aplicações, os refratários devem pelo menos suportar seu próprio peso, o que na realidade não é muito significativo. Em outras aplicações, os refratários devem ser projetados de modo a suportar tensões compressivas, onde os mesmos geralmente apresentam resistência um tanto superior (CUNHA-DUCAN BRADT, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para execução deste trabalho, foram utilizadas aluminas distintas, de modo a estimular a reatividade pelas variadas distribuições de tamanho de partículas. Os óxidos usados foram: alumina calcinada, alumina reativa, alumina APCG e alumina eletrofundida, sendo a alumina APCG fornecida pela ALCOA e as demais, fornecidas pela Cevipla Cerâmica & Equipamentos para Universidades Ltda. Foi utilizado também, Zircônia Estabilizada Tozo 8Y e agregado de mulita grosseira e mulita misturada, fornecida pela Imerys Fused Minerals Salto LTDA. O ensaio de flexão foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metalografia da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará (LEMMFEM/ UFPA) no Campus de Tucuruí – PA. As análises e demais métodos, 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). O fluxograma da figura 9 demonstra as etapas do processo utilizado.

Figura 9: Fluxograma apresentando as etapas do processo realizado.



Fonte: Autora.

Foi preparada a formulação para corpos de prova (CP's) em forma de paralelepípedos (barras) com 60 mm de comprimento, 20 mm de altura e 20 mm de largura. Estes foram

calcinados e sinterizados. Subsequentemente, os mesmos foram submetidos a avaliação das propriedades físicas, ensaio de flexão, análise mineralógica, assim como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). A Tabela 5 demonstra as formulações definidas para realização deste trabalho.

Tabela 5: Formulações utilizadas para confecção dos refratários de alta alumina com Agregado de mulita

COMPONENTE	T1%	T2%	T3%
Alumina Reativa	15	15	15
Alumina Eletrofundida	7,5	7,5	7,5
Alumina Calcinada	7,5	7,5	7,5
Alumina APCG	45	45	45
Zircônia	5	5	5
Mulita Grossa	10	10	10
Mulita misturada	10	10	10

Fonte: Autora

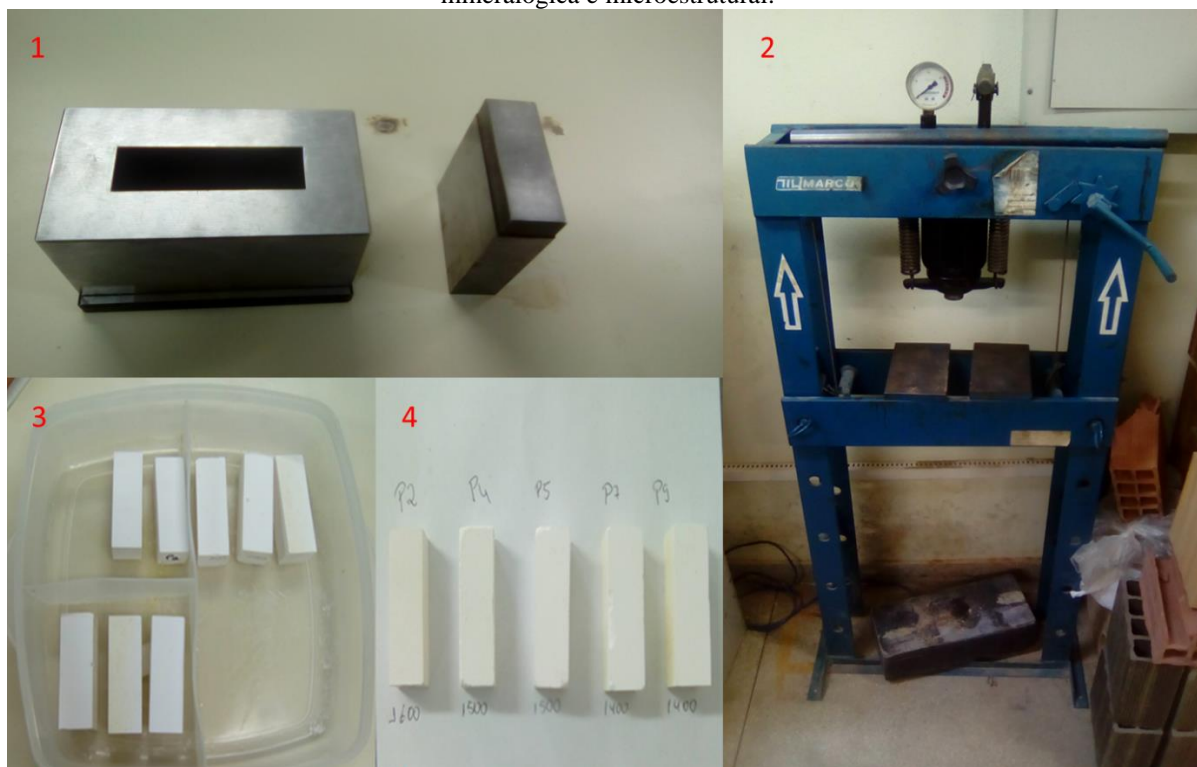
4.1 Preparação dos corpos de prova

Os materiais em pó foram pesados em balança digital de precisão, na proporção de acordo com as formulações especificadas na Tabela 5. Inicialmente foi misturada, através do moinho de bolas, num recipiente de polietileno, as aluminas (Calcinada, Reativa, APCG e Eletrofundida) juntamente com a zircônia e álcool isopropílico e Butivar B98 1%p. como defloculante, por cerca de 30 minutos para homogeneização. Em seguida adicionou-se os agregados de mulita (mulita grossa e mulita misturada) juntamente com álcool isopropílico para agir como ligante, misturados por 15 minutos dando origem a uma barbotina. Durante todo procedimento utilizou-se esferas de zircônia como meio de moagem nas proporções de ¼ do volume de bolas, para melhor eficácia do processo. Posteriormente utilizou-se jato de ar quente para a secagem da solução, e o material sólido resultante foi peneirado em peneira 100 mesh.

Subsequentemente, foi realizada a conformação dos corpos de prova, utilizando prensa hidráulica manual com prensagem uniaxial, utilizando pré-carga de 3,0 toneladas por 5 segundos e carga final de 7,5 toneladas durante 10 segundos. Foram obtidos 8 CP's no total, sendo dois submetidos a temperatura de 1600° C, três submetidos a temperatura de 1500° C e os outros três submetidas a temperatura de 1400° C. Após a sinterização foi realizado análise tecnológica por meio do método de Arquimedes em todos os corpos de prova. Apenas 5 corpos de provas foram reservados para submissão ao módulo de ruptura e a análise mineralógica e microestruturais. Para as temperaturas de 1400° C e 1500°C utilizou-se 4 corpos de prova, sendo eles P7, P9, P4 e P5

respectivamente. E para a temperatura de 1600° C utilizou-se o corpo de prova P2. Essas amostras foram escolhidas aleatoriamente para realização destes ensaios, sendo as amostras restantes (P3, P6 e P8) determinadas para outro estudo. A Figura 10 apresenta os corpos de prova produzidos assim como a matriz para realização dos corpos de prova e a prensa.

Figura 10: (1) Matriz utilizada para confecção dos corpos de prova. (2) Prensa Hidráulica utilizada para prensar os corpos de prova. (3) Total de amostras confeccionadas. (4) Amostras submetidas a ensaio de flexão e análises mineralógica e microestrutural.



Fonte: Autora

Após a conformação, as amostras foram medidas e secas em estufa por 24h a 90 °C (± 5 °C). Seguiu-se, então, com calcinação a 300 °C por 2h com taxa de aquecimento de 1° C/min em forno mufla e, ainda, a sinterização dos corpos de prova nas temperaturas indicadas anteriormente, por 5 horas em cada temperatura, 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.

4.2 Ensaios para determinação das propriedades tecnológicas

Os corpos de prova obtidos após as sinterizações foram caracterizados por medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando-se o método de

Arquimedes. Estes foram separados em grupos e colocadas em um becker preenchido com água destilada de modo a cobri-los completamente (Figura 11 e 12).

Figura 11: Corpos de prova imersos para realização do método de Arquimedes



Fonte: Autora

Figura 12: Corpo de prova submetido a medida de peso a úmido.



Fonte: Autora

Foram então deixados nesse estado por 24 horas e subsequentemente foram medidos os pesos (imerso e úmido) de cada corpo de prova. Efetuaram-se os cálculos conforme as equações a seguir:

a) Densidade aparente:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} L (\times 100) \quad \text{(Equação 3)}$$

b) Porosidade aparente:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad \text{(Equação 4)}$$

c) Absorção de água

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

d) A retração linear

$$\% \Delta L = \frac{L_i - L_{ii}}{L_i} \times 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde:

P_u = peso do corpo de prova úmido (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

P_i = peso do corpo de prova imerso (g)

PA = porosidade aparente (%)

AA = absorção de água (%)

ΔL = Retração Linear (%)

L_i = Comprimento do corpo de prova seco

L_{ii} = Comprimento do corpo de prova pós-queima

Foi utilizado também os dados dos tamanhos médios das partículas, que foram fornecidos pelos fabricantes das matérias-primas.

Tabela 6: Tamanho médio de partículas das matérias-primas utilizadas na formulação.

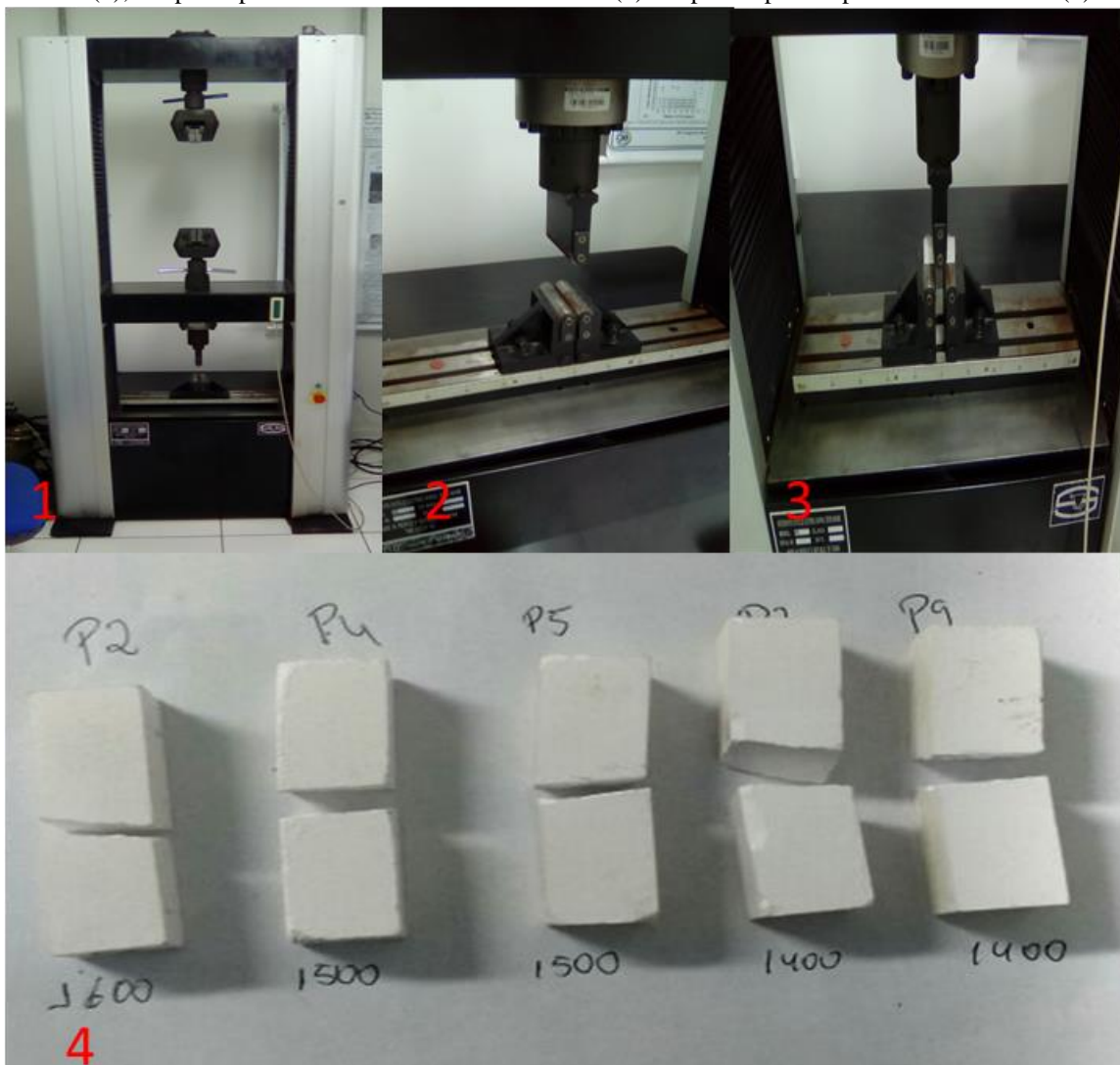
TAMANHO DE PARTÍCULAS DAS MATÉRIAS PRIMAS			
Matéria Prima	D10 μm	D50 μm	D90 μm
Al ₂ O ₃ Eletrofundida	154,9	230,7	354,7
Al ₂ O ₃ APCG	2	4	23
Al ₂ O ₃ Reativa	1,8	82,2	470,6
Al ₂ O ₃ Calcinação	2,1	6,9	26,5
Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	2	2,3	4,75
Zircônia Tozo Y8	0,24	0,43	6,39

Fonte: (ALCOA; CEVIPLA CERÂMICA & EQUIPAMENTOS; IMERYS FUSED MINERALS SALTO LTDA; TOZO)

4.3 Ensaio mecânico - módulo de ruptura à flexão

Os corpos de prova foram submetidos a ensaio mecânico com objetivo de ser realizado o módulo de ruptura à flexão (MoR). Este foi medido com auxílio de uma máquina de ensaios universal da marca MC, modelo WDW – 100E para flexão em 3 pontos, com velocidade de carregamento de 0,05 mm/min e distância entre apoios de 10 mm. A Figura 13 demonstra algumas etapas deste ensaio.

Figura 13: Máquina Universal onde foi realizado o ensaio de flexão (1); Três pontos para realização do ensaio (2); Corpo de prova submetido a ensaio de flexão (3) Corpos de prova após ensaio de flexão (4).



Fonte: Autora

4.4 Análise mineralógica

Foi realizada a análise mineralógica através de um difratômetro de espectroscopia de energia dispersiva de raios – X RIGAKU modelo Miniflex 600 com radiação alfa de cobre. As varreduras foram realizadas nos ângulos de 5° a 80° , $\theta/2\theta$.

Foram pulverizados 1 corpo de prova de cada temperatura (1600, 1500 e 1400) $^\circ\text{C}$ para obtenção dos pós e seguidamente leitura no equipamento para identificação das fases presentes

4.5 Análise microestrutural

Para caracterização das amostras ocorreu a visualização das fases formadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Oxford Inst., modelo SwiftED, acoplado ao

microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000. Para esta análise, as amostras foram preparadas, sendo embutidas com resina polimérica para simplificar o trabalho de preparação da superfície de estudo.

Posteriormente, as amostras foram lixadas em lixas de malha 180, 220, 320, 400, 600, 1200 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 mostra a Figura 14.

Como último procedimento, as amostras foram atacadas termicamente em temperaturas de 50°C inferiores às temperaturas de sinterização, por 5 minutos com taxa de aquecimento de 10°C/min, para revelação das fases microestruturais.

Figura 14: Amostra embutida sendo polida com pasta de diamante na politriz automática



Fonte: Autora

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão considerados a seguir, os resultados obtidos nos ensaios a que foram ressignados os refratários avaliados neste trabalho. No decorrer da discussão serão feitas citações a trabalhos da literatura pesquisada para tentar estabelecer um comparativo e, assim, aumentar a relevância desses resultados.

5.1 Propriedades Tecnológicas.

Foi utilizado o método para obter as propriedades tecnológicas que estão apresentadas na Tabela 6. 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 amostras confeccionadas. Os dados contados na Tabela 6, são médias dos corpos de prova submetidos à sinterização nas diferentes temperaturas.

A leitura da Tabela 6 contribui para a análise das propriedades tecnológicas deste refratário de acordo com a literatura consultada. Tendo em vista que pode-se notar que houve uma melhora nas propriedades de cada formulação de acordo com o aumento de temperatura.

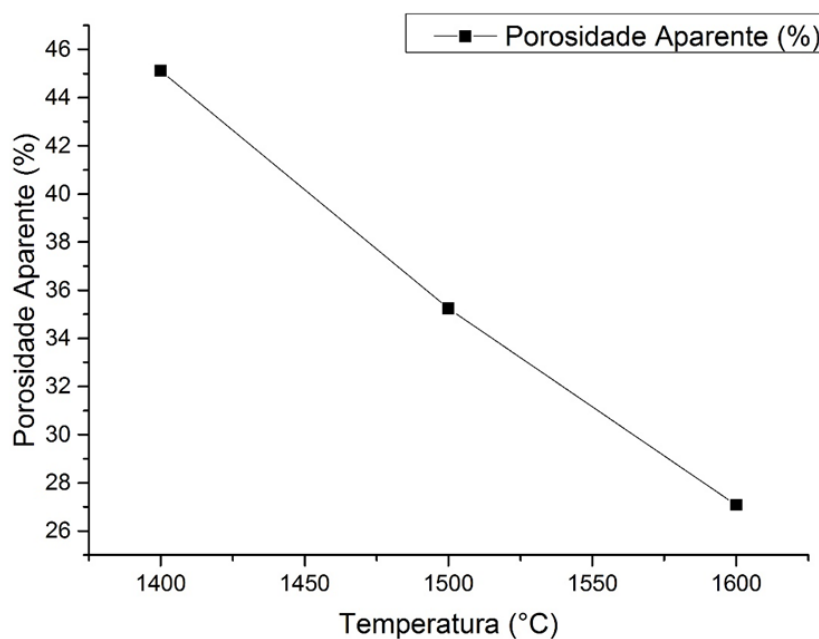
Tabela 7: Resultados das propriedades tecnológicas dos corpos.

Temperatura	Formulação	AA%	PA%	DA(g/Cm3)	RLq (%)
1600	P2	7,17	24,36	5,02	6,83
	P3	6,82	29,36	5,06	5,53
Média		6,99	27,08	5,04	6,18
1500	P4	9,06	34,08	4,59	3,98
	P5	10,84	34,55	4,33	3,71
	P6	10,43	32,07	4,32	3,71
Média		10,11	33,56	4,41	3,8
1400	P7	13,26	41,60	2,57	0,00
	P8	13,33	46,97	2,59	0,00
	P9	13,29	45,11	2,41	0,00
Média		13,29	44,56	2,52	0,00

Fonte: Autora

Nota-se primeiramente, que ocorreu diferenças significativas nas amostras que foram submetidas a temperatura de 1400° C para as amostras que foram submetidas a temperaturas de 1600°C e 1500°C com relação a porosidade (Figura 15). A absorção de água aumentou quase em dobro na menor temperatura, assim como ocorreu para a porosidade aparente e densidade aparente. É importante observar também, que as amostras em menor temperatura (1400°C) não sofreram nenhuma retração linear após os processos de sinterização.

Figura 15: Resultado de porosidade aparente para as amostras a temperaturas de 1400°C, 1500°C e 1600°C.



Fonte: Autora

Durante a consolidação e densificação de um pó compacto à 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 (SMALLMAN e BISHOP, 1999). Demonstrando assim, que a alta porosidade obtidas através desta formulação está acima da desejada.

Sabe-se que para um refratário de alta alumina é esperado uma baixa porosidade. Pode-se considerar a matéria-prima utilizada na formulação, na qual, a adição do agregado tratava-se de mulita grossa e mulita misturada, desfavorável com relação a porosidade. A combinação entre o agregado e a matriz da formulação ocasionou uma diminuição de interação entre as partículas principalmente em menor temperatura, favorecendo a alta porosidade deste material. Para além da granulometria, pode-se compreender através de Magliano e Pandolfelli (2010), que a adição de pó pré formado de mulita, embora a facilidade na implementação, é limitado devido sua alta estabilidade química da fase que dificulta a sinterização do sistema levando a deterioração das propriedades do refratário, podendo dessa forma fornecer melhor compreensão dos resultados. A Tabela 5 apresenta o tamanho das partículas das matérias-primas utilizadas na formulação.

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 (RICHERSON, 1992).

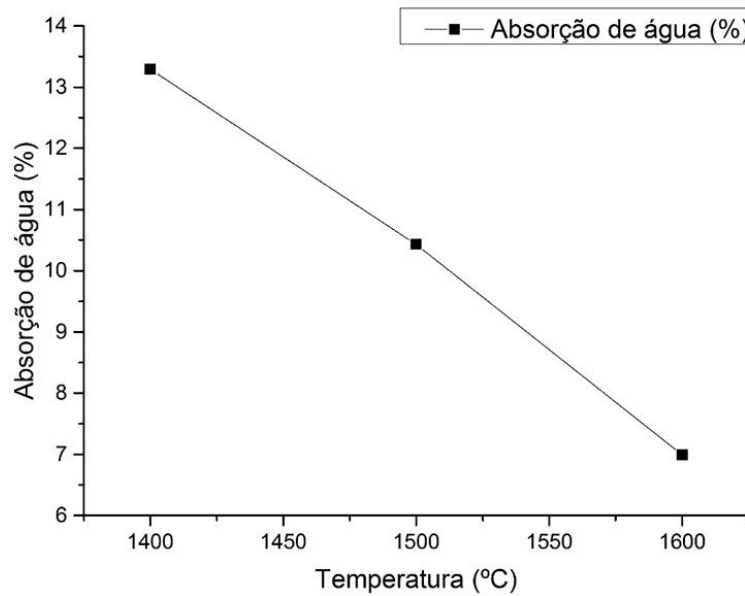
Os corpos de prova apresentaram valores não satisfatórios para porosidade aparente, tendo em vista que apenas as amostras em temperaturas de 1600° C que apresentaram menor porosidade. Ferrari (2000) obteve valores de porosidade média de 22% em uma formulação contendo diferentes teores de agregado multita-zircônia sinterizados a 1510 °C por 12 horas. Pode-se destacar o tempo de sinterização na qual foram submetidas as amostras realizadas neste trabalho, que poderiam, talvez necessitar de mais tempo para reagir, como nas amostras em comparação.

Hancock (1988), afirma que 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. Dessa forma, é importante compreender que embora contenha alta porosidade, o material pode ter utilidades que exijam esta propriedade. A maioria dos refratários é utilizado na indústria siderúrgica, sendo submetido a ataques químicos, corrosão, penetração de gases, escórias e metal líquido. Levando em consideração essas informações, a utilização dos refratários com alta porosidade vem a ser ineficiente neste caso, porém, com realizações de novos estudos pode-se submetê-la a ensaios de choques térmicos tendo em vista que a porosidade é contribui com a resistência ao choque térmico.

Os resultados para absorção de água, densidade aparente e retração linear de queima, estão interligados com os resultados da porosidade, tendo em vista que a absorção de água indica uma estrutura porosa, enquanto baixos valores deste parâmetro (para limites tendendo a zero) indicam estruturas cada vez mais compactas. Geralmente, menores valores de absorção de água correspondem ao melhor desempenho do refratário no que diz respeito à resistência mecânica, dureza, resistência a ácidos e ao frio (Figura 16).

De acordo com os resultados apresentados, as amostras com menor temperatura apresentaram maior absorção de água, isto já explicado através da porosidade aparente.

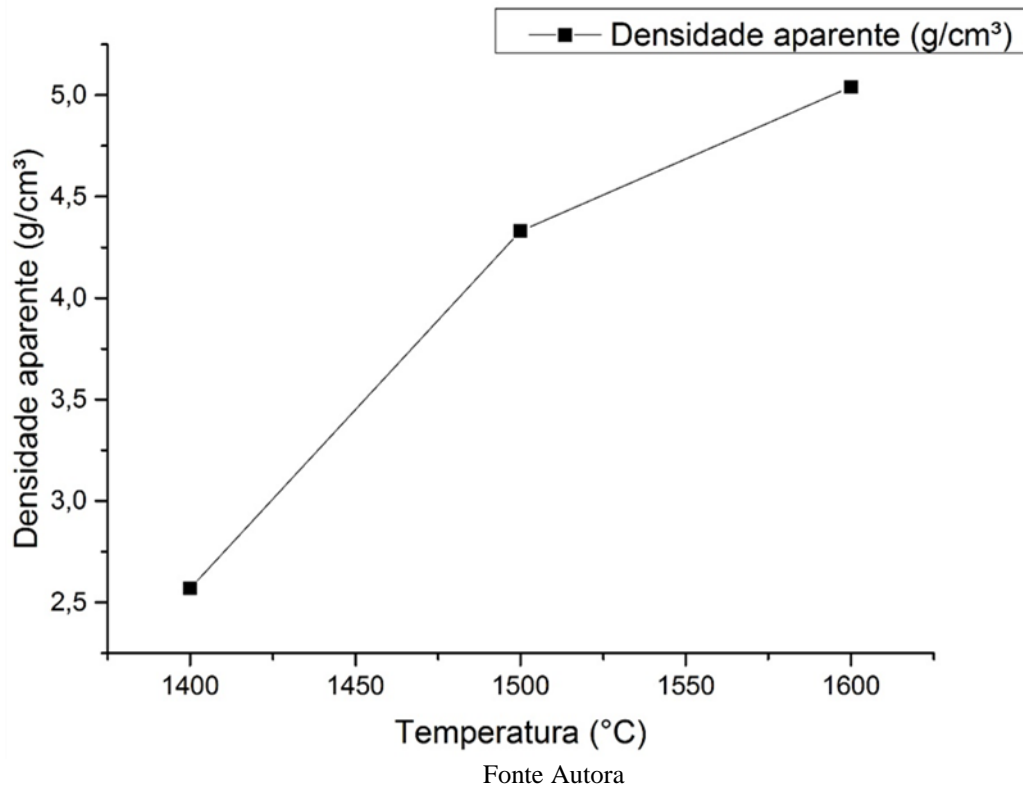
Figura 16: Resultados de absorção de água para as amostras a temperaturas de 1400°C 1500°C e 1600°C.



Fonte: Autora

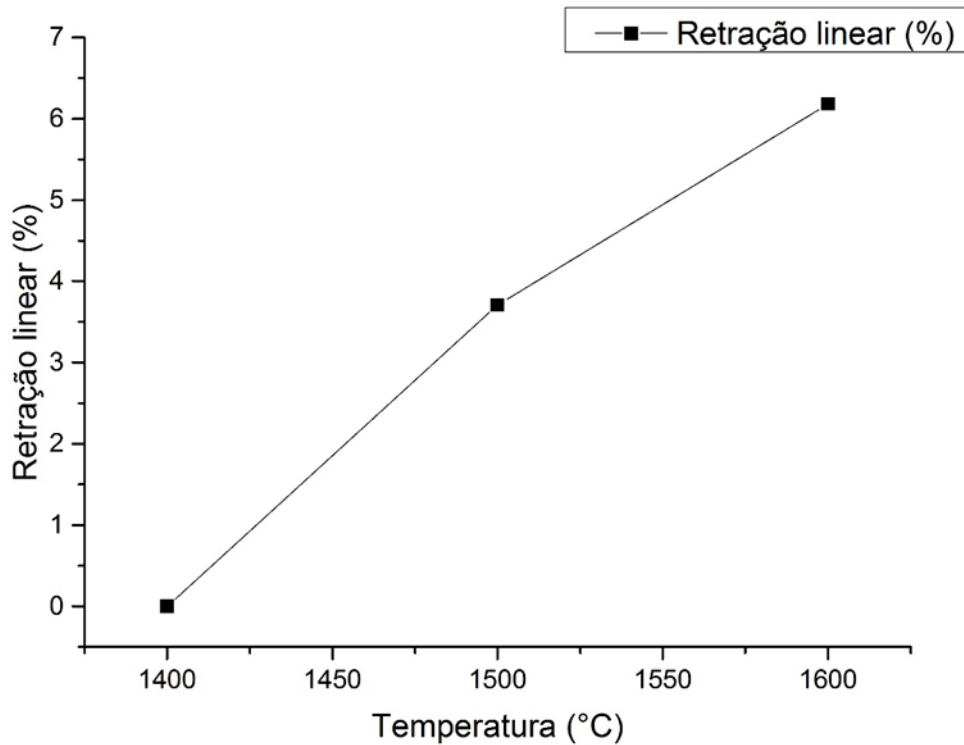
A densidade aparente interfere nas propriedades do material assim como a porosidade. Esta pode interferir na resistência mecânica, na resistência ao desgaste e na absorção da água. Nos resultados obtidos, observou-se maior densidade aparente com o aumento da temperatura. Ou seja, de acordo com a estrutura das amostras, nota-se que quanto maior a porosidade do material menor será a resistência deste. Isto está demonstrado na Figura 17. A diminuição da densidade, por causa de um aumento na porosidade do material, acarreta simultaneamente a diminuição da resistência mecânica e aumento da resistência ao choque térmico. Mas é através da porosidade que pode-se otimizar ambas as resistências, conduzindo-as para níveis que assegurem um bom desempenho operacional.

Figura 17: Resultados de densidade aparente para as amostras a temperaturas de 1400°C, 1500°C e 1600° C.



Com relação a retração linear, observa-se que quanto maior esta ocorrer, mais densificado o material será, ou seja, haverá perda de porosidade. Provavelmente na sinterização restaram poucos poros, tendo em vista os poros fechados e poros abertos. Houve diminuição do volume da peça diminuindo a porosidade e retraindo o material. Este resultado é considerado um resultado positivo, pois com a diminuição da porosidade o refratário terá melhor aplicabilidade como já foi mencionado (Figura 18).

Figura 18: Gráfico referente a retração linear para as amostras a temperaturas de 1400°, 1500° e 1600° C/ 5h.



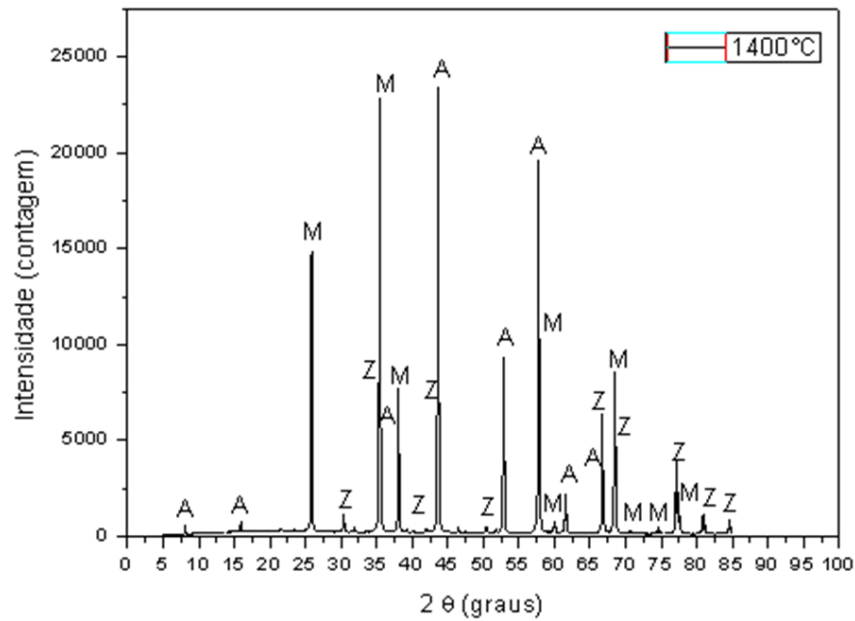
Fonte: Autora.

5.2 Análise Mineralógica

Os resultados das análises em raios X demonstraram a presença das fases utilizadas neste trabalho, determinando a estrutura cristalina de cada uma, obtendo outra fase durante o processo de sinterização.

Na análise de picos da amostra que foi submetida a temperatura de 1400°C (Figura19) não obteve-se nenhuma nova fase para essa formulação em nenhuma das três temperaturas. Obteve-se apenas fases de mulita, zircônia e alumina. A zircônia (Z) e a alumina (A) 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.

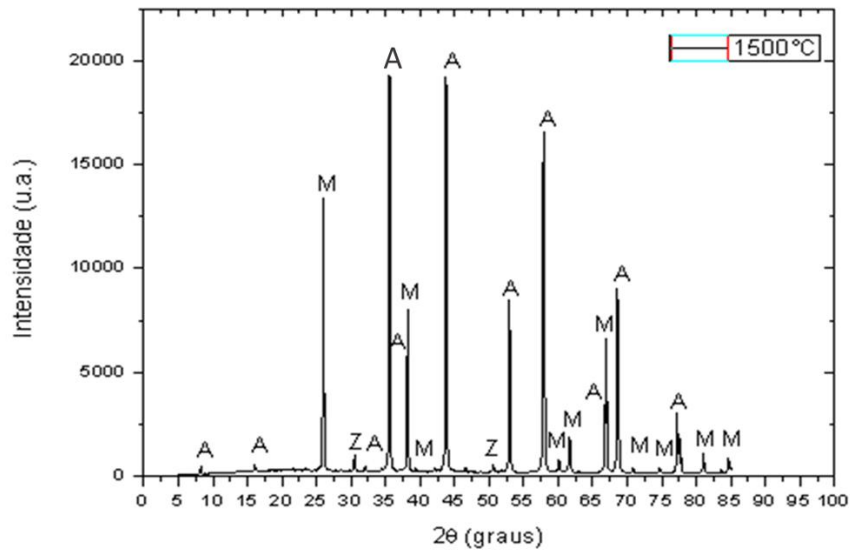
Figura 19: Difratograma de raios X da amostra sinterizada à 1400°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.



Fonte: Autora.

A presença da alumina-zircônia é observada nas amostras sinterizadas a partir de 1500 °C. Esta fase é composta por zircônia com dopagem de alumina. É perceptível também nesta temperatura as fases de mulita, alumina e zircônia, onde é intensificado os picos de alumina e mulita, sendo a zircônia representada pelos menores picos. (Figura 20)

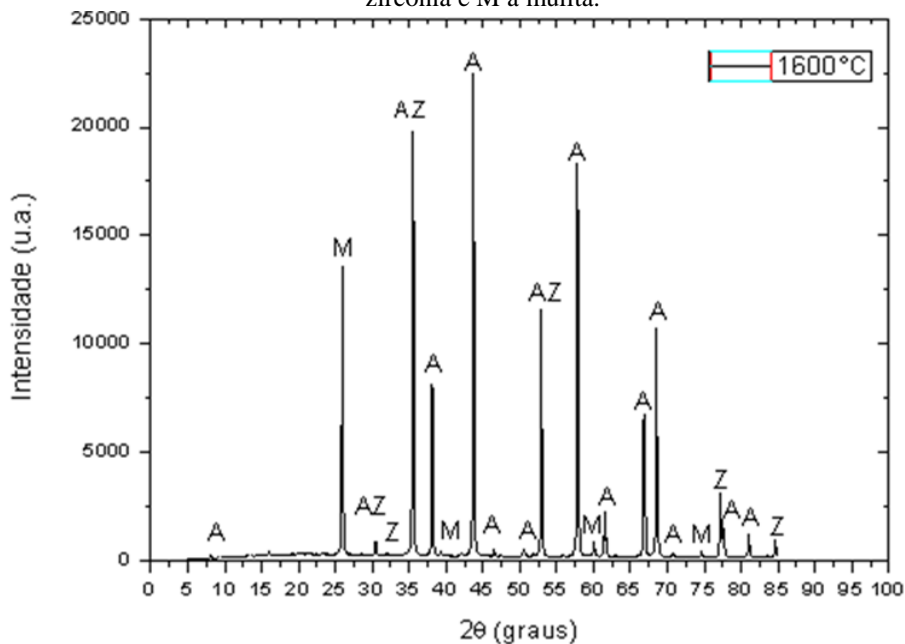
Figura 20: Difratograma de raios X da amostra sinterizada à 1500°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.



Fonte: Autora.

Para a maior temperatura (1600°C) observou-se o surgimento de vários picos de alumina zircônia, inclusive picos intensos, assim como picos intensos de alumina. Nesta temperatura de acordo com o DRX, a mulita encontra-se em menor intensidade com relação aos picos. A Figura 21 apresenta esta análise.

Figura 21: Difratograma de raios X da amostra sinterizada a 1600°C. A refere-se a alumina (coríndon), Z a zircônia e M a mulita.



Fonte: Autora.

5.3 Análise Microestrutural

Serão consideradas neste tópico, algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com ênfase na descrição de fases de interesse deste trabalho.

Sobre as partículas das matérias primas que foram utilizadas neste trabalho, é importante ressaltar seus devidos tamanhos com relação a interação das mesmas ao resultado final, no sentido de comportamento microestrutural.

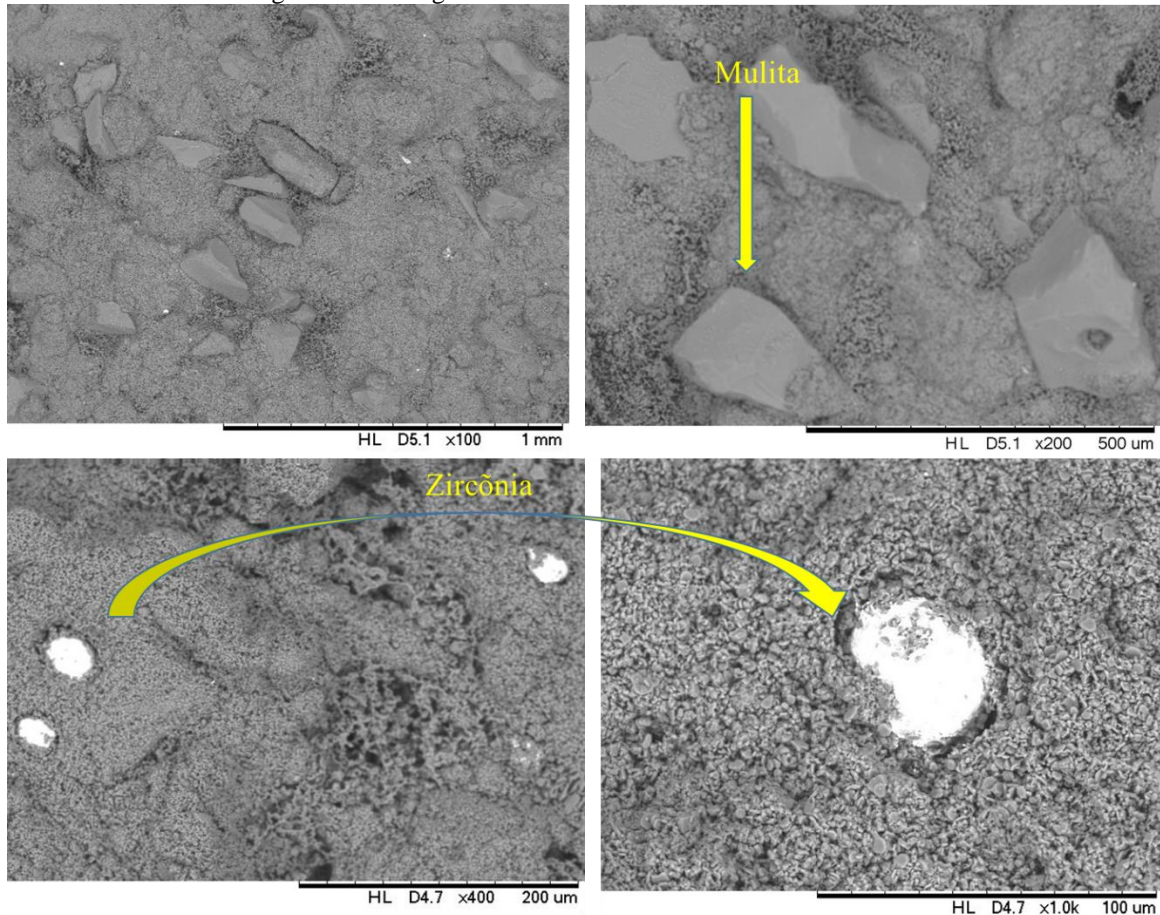
Observa-se a alumina reativa com uma distribuição de tamanho de partículas variadas. Esse perfil de distribuição favorece um melhor empacotamento por conter partículas maiores e menores, inclusive em reação com outras substâncias, pois proporciona melhor interação entre os grãos.

A alumina calcinada tem uma característica típica, a qual 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.

Passando a observar a alumina eletrofundida nota-se que esta tem maiores partículas 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.

A primeira imagem é composta por micrografias da formulação utilizada, sinterizadas a 1400 °C. Observou-se grãos de zircônia, e uma microestrutura grosseira. São destacados grãos de mulita, na forma acicular, ou seja, alongados. (Figura 22) Nessa temperatura a formulação manteve a microestrutura grosseira com as partículas empacotadas e presença de alguns aglomerados.

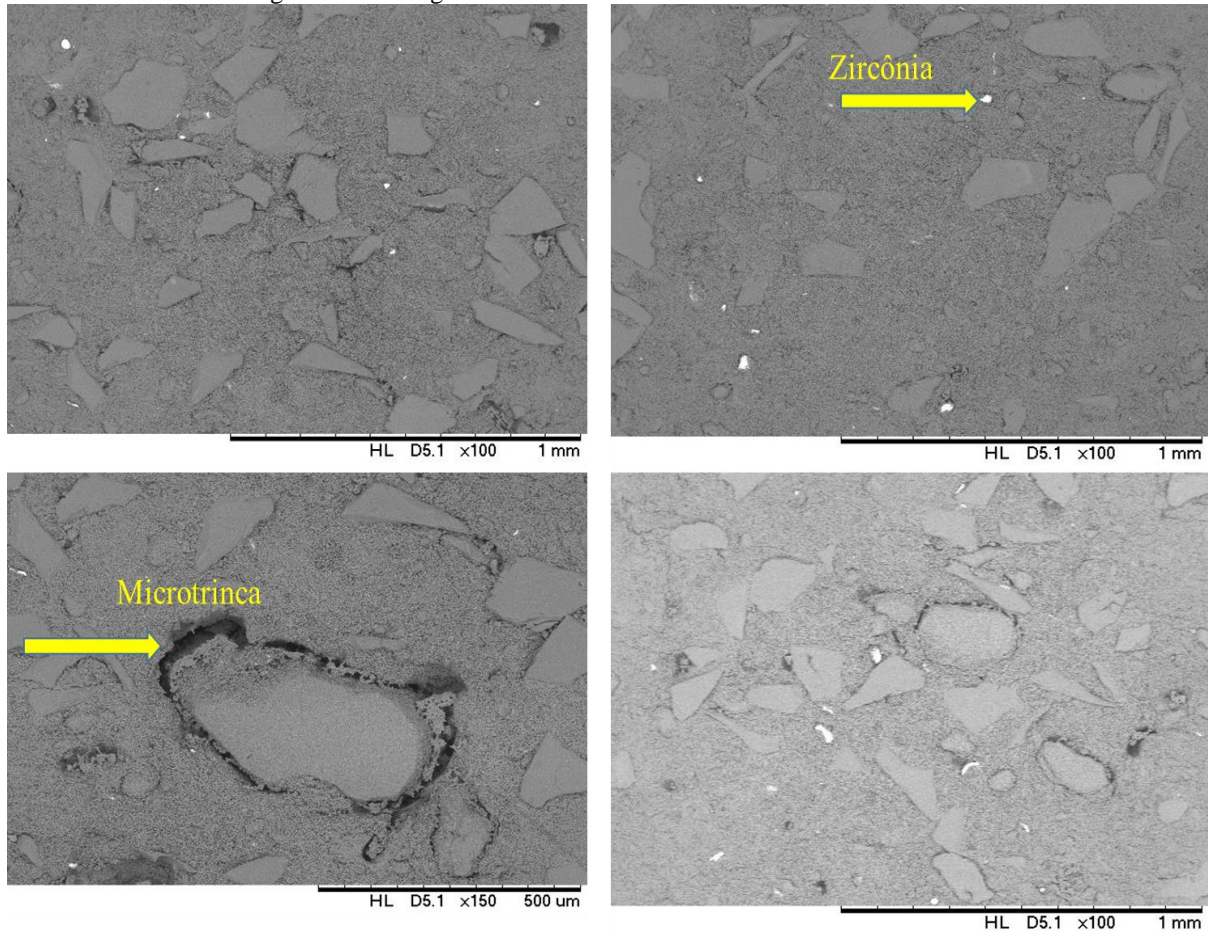
Figura 22: Micrografia de MEV refratário sinterizado a 1400 °C/5h.



Fonte: Autora.

Na análise de microscopia da amostra sinterizada a 1500°C, pode-se observar vários pontos brancos, identificados por zircônia. Uma outra constatação na análise desta amostra foram os grãos de mulita que além de formarem microtrincas disfarçaram vazios deixados pelos grãos que foram retirados durante o polimento. Como é observado na Figura 23. Para esta temperatura pode-se citar a distribuição de grãos bimodal ou seja, ora tem-se regiões com grãos pequenos ora tem-se regiões com grãos grandes. Faria (2005), trata disso em sua tese, na qual Al_2O_3 /mulita e explica este fenômeno através de pequenas quantidades de fases líquidas durante o processo de sinterização que são formadas devido a possíveis impurezas presentes nas próprias matérias-primas. Como as impurezas são mínimas a fase líquida formada não é suficiente para se distribuir de maneira uniforme em toda microestrutura. Assim tem-se sua concentração em algumas regiões, promovendo as diferenças observadas no desenvolvimento microestrutural do material.

Figura 23: Micrografia de MEV refratário sinterizado a 1500 °C/5h

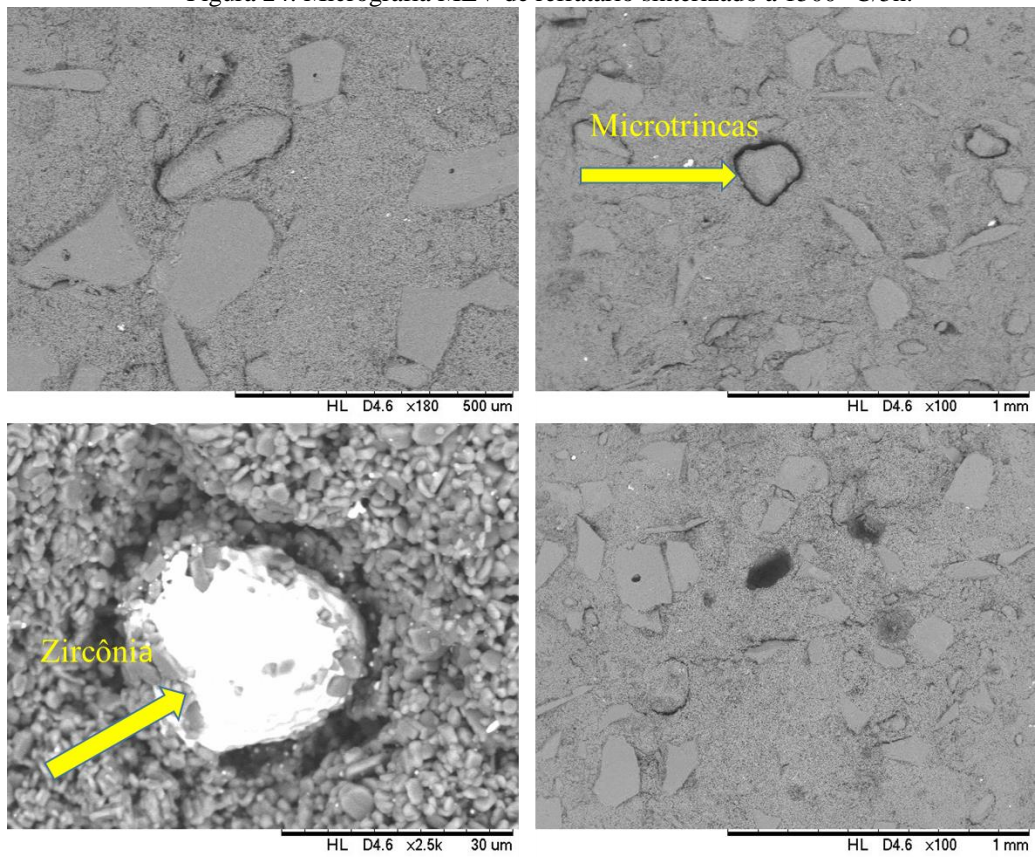


Fonte: Autora

Na amostra sinterizada a 1600°C (Figura 24) observou-se grãos brancos formados por zircônia. Vários contornos de grãos e microtrincas foram identificados. Essas microtrincas são formadas por mulita, na qual as mesmas podem contribuir com a resistência ao choque térmico. Biasibetti (2011) trata deste fenômeno como mecanismo de tenacificação onde é proposto na literatura para o sistema mulita-zircônia. As microtrincas são causadas, segundo a literatura, pela transição da fase $t\text{-ZrO}_2$ para $m\text{-ZrO}_2$, que no resfriamento ocorre por volta dos 800°C. Outro aspecto a ser mencionado pelo autor é o fato da zircônia aparecer em pequenos grãos. Devido a uma maior estabilidade é esperado que a fase de alta temperatura da zircônia se apresente em grãos pequenos e confinados em regiões intragranulares que atendem aos requisitos citados na literatura, que são uma combinação de pequenas regiões claras encrustadas em grãos de mulita.

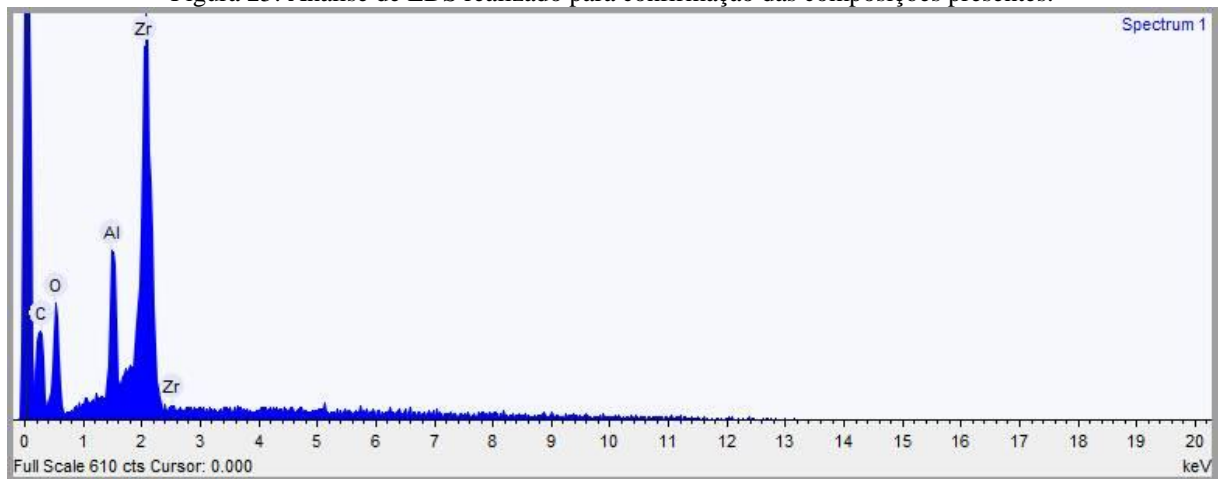
A análise realizada através do EDS (figura 25) foi utilizado para confirmação da composição nos pontos e microestruturas estudadas, sendo que, como era de se esperar, os espectros apontaram os elementos pertinentes às fases identificadas visualmente.

Figura 24: Micrografia MEV de refratário sinterizado a 1500 °C/5h.



Fonte: Autora

Figura 25: Análise de EDS realizado para confirmação das composições presentes.



Fonte: Autora.

5.4 Resistência à flexão

A Tabela 8 apresenta os resultados médios obtidos para a resistência à flexão dos corpos de prova prensados em função da temperatura de sinterização. Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização ocasiona aumento da resistência mecânica. Este comportamento também pode ser explicado pelo aumento da densidade da massa cerâmica, que provocou uma diminuição na sua porosidade aparente.

Tabela 8: Resultados dos valores de carga obtidos no ensaio de flexão.

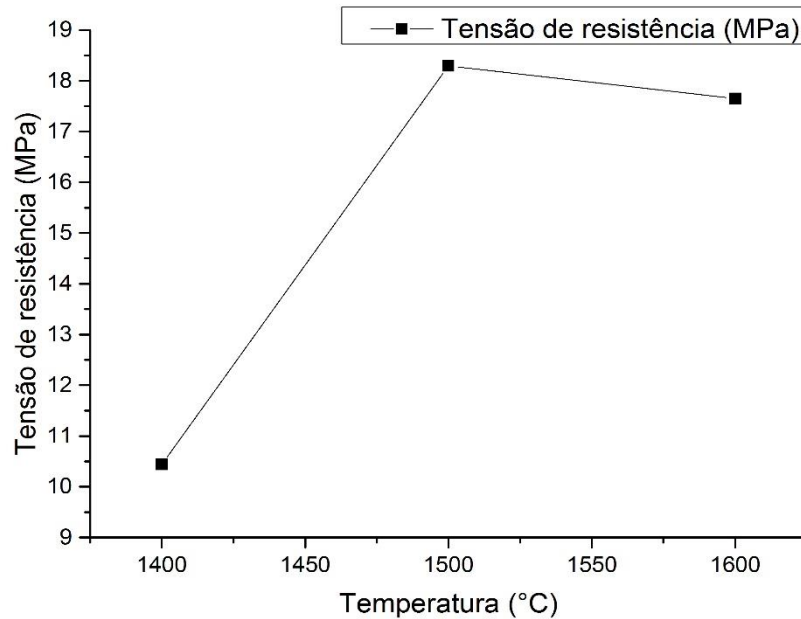
Amostra	Carga Suportada (KN)	Carga suportada (N)	Largura pós sinterização (mm)	Altura (mm)	Resistência (MPa)	Médias
P2 (1600)	7449,59	7449590	18,30	18,60	17,650	18,297
P4 (1500)	8697,41	8697410	18,25	19,15	19,493	
P5 (1500)	7860,17	7860170	19,30	18,90	17,102	10,447
P7 (1400)	5930,33	5930330	19,65	19,40	12,028	
P9 (1400)	4382,03	4382030	19,70	19,40	8,865	

Fonte: Autora

Observa-se também, pela Figura 26, que as amostras com maior temperatura apresentam maiores valores de resistência mecânica, existindo um decréscimo na maior temperatura devido a margem de erro na média das amostras, pois foi ensaiado apenas um corpo de prova a 1600°C e dois corpos de prova a 1500°C resultando no decréscimo do gráfico.

Embora o refratário tenha obtido valores adequados de resistência para este tipo de material, estes não terão valores altos de resistência. Cunha e Duncan Bradt (2013) explicam este fato de acordo com o tamanho do agregado utilizado, ou seja, a resistência e a tenacidade à fratura dos refratários estão relacionadas ao tamanho do agregado no refratário. Os agregados, seus tamanhos e distribuições, bem como suas características de ligação são críticos para trincas intrínsecas em refratários e afetam diretamente a resistência de refratários.

Figura 26: Módulo de ruptura à flexão.



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÕES

As análises das micrografias dos refratários estudados revelaram microestruturas compostas de alumina, mulita, zircônia e alumina zircônia. Destaca-se que a presença da mulita como responsável pelas microtrincas que podem ser apontadas como o principal mecanismo de tenacificação. Tendo em vista que as microtrincas podem favorecer a resistência ao choque térmico, não houve muita interação entre as partículas não favorecendo a porosidade para este refratário.

A presença de mulita nos difratogramas de raios X foi mais notável nas formulações com menor temperatura, mas sua presença nas outras temperaturas também foi notada.

Para formulação proposta neste trabalho os melhores resultados foram obtidos à 1600°C que foi a temperatura mais alta avaliada, pois, quanto mais alta a temperatura de sinterização, maior será a densificação do pó compacto a verde e maior será a redução de poros entre os grãos melhorando assim a resistências do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ASSIS, J. M. K. D. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. Instituto Nacional de pesquisas Espaciais. São José dos Campos, p. 116. 2008.

Associação Brasileira de Normas técnicas. ABNT-8826 Materiais refratários. [S.l.]. 1997.

BIASIBETTI, G. R. D. S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade**. Universidade federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 55. 2011.

BOZANO, D. D. F. **Preparação e caracterização de cerâmica tipo mulita ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) pelo processo sol-gel**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Carlos, p. 143. 1991.

BRAGANÇA, S. R. **corrosão de refratários utilizados na siderurgia.parte i: propriedades microestruturais**. Cerâmica , Porto Alegre, v. 58, p. 280-285, 2012.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMERINI, R. V. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 95. 2013.

COTTA, L. S.; RODRIGUES, C. G. **Avaliação de revestimento refratário no processo**. *Exacta*, Belo Horizonte, v. 7, n. 1, p. 19, maio 2014.

CUNHA-DUNCAN, F.N.; BRADT, R.C. **Fatura de refratários**. *Cerâmica*, v. 49, p. 199-215, 2003.

DUARTE, E. A. D. C. E. E. T. V. **Ensaio de flexão: uma revisão dos modelos matemáticos empregados na sua análise**. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos, p. 8. 2000.

FERRARI, C.R.; RODRIGUES, J.A. **Estudos microestruturais de refratários de alumina com agregado de mulita-zircônia**. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis , p. 12. 1999.

FERRARI, C.R.; RODRIGUES, J.A. **Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais**. *Cerâmica*, v. 46, n. 298, 2000.

FARIA, J. C. D. **Efeito do sic na microestrutura e propriedades de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos, p. 123. 2005.

FEITOSA, G. D. O. **Efeito da moagem de alta energia na síntese de mulita**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. PONTA GROSSA , p. 91. 2011.

FEITOSA, G.; PINHEIRO, D. G.; CHINELATTO, A. L. C. A. S. A. **Obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, p. 12.

FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (sas’s)**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Carlos, p. 79. 2014.

FERREIRA, L. L. H. C. **Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento**. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. SÃO PAULO, p. 192. 2006.

GONÇALVES, L. R. G. **Erosimetria a quente: equipamento, adequações e correlações dos valores obtidos com as propriedades de concretos refratários**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos, p. 148. 2011.

GROSSO, R. L. **Investigação da estabilidade de fases da zircônia-escândia**. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. São Paulo, p. 141. 2016.

HANCOCK., J. D. **Practical refractories**. Cartworth industries. Huddersfield, p. 371. 1988.

LUCCHESI, M. M. **Nucleação e crescimento de filmes de diamantes em substratos de zircônia parcialmente estabilizada**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre , p. 108. 2006.

MAGLIANO, M. V. M. V. C. P. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão**. Cerâmica, São Carlos, v. 56, p. 368-375, 2010.

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.

MARINHO, A. R. O. **Avaliação da resistência ao choque térmico em refratários de alta alumina formados a partir de matérias-primas de alta reatividade**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ. MARABÁ, p. 81. 2016.

MARINHO, A. R. O.; **Avaliação das propriedades tecnológicas de refratários dos sistemas alumina-zircônia e alumina-zircônia-sílica**. Universidade Federal do Pará. Marabá, p. 10. 2014.

MARQUES, C. M. **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos à base de alumina**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre , p. 170. 2006.

MARTINS, M. M.; BRESSAN, J. D.; JUNIOR, M. V. **Simulação numérica da distribuição de temperatura transiente em placa tridimensional no choque térmico**. Universidade do estado de Santa Catarina. Santa catarina, p. 11.

METACHEM, **Curiosidade sobre a matéria-prima na indústria de refratários**. 2015. Disponível em: <<http://metachem.com.br/blog/curiosidade-sobre-a-materia-prima-na-industria-de-refratarios/>>. Acesso em: 18 MARÇO 2017.

MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido silícico e aerosil®**. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, p. 169. 2009.

MIYAJI, D. Y. **Concretos refratários contendo agregados eutécticoeletrofundidos: energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos, p. 224. 2012.

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.

MORAIS, T.L.M, M. S. **Uso de materiais abrasivos na indústria cerâmica**. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis , p. 12. 2001.

MOTA, R. C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Fortaleza, p. 126. 2010.

OLIVEIRA, I. R. **“Heterodefloculação no sistema Al₂O₃-SiC”**. DEMa-UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos, p. 167. 1999.

PRATO, L. B.; BALDO, J. B.; LIBARDI, W. **Interação entre diferentes tipos de agregado e uma matriz típica de concreto refratário de baixo teor de cimento**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 14. 2000.

RAAD, H. J. **Influência das condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos**. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 151. 2008.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering. Properties, processing and use in design**. Marcel Dekker: [s.n.], 1992.

SANTOS, E. M. B. D. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Lorena, p. 120. 2008.

SANTOS, E. M. B. D. **Avaliação experimental do comportamento de fratura e de erosão de concreto refratário antierosivo**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. LORENA, p. 126. 2012.

SATORI, C. H. **Influência dos tratamentos térmicos e tratamentos criogênicos na tenacidade do aço rápido AISI M2**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo , p. 142. 2009.

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. .

SEGADÃES, A. M. **Refratários**, Aveiro: Universidade de Aveiro, n. 1º, 1997.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. **Modern physical metallurgy and materials engineering.** 6ª. ed. Butterworth Heinemann: [s.n.], 1999.

SOUSA, L. L. D. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas.** UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Carlos, p. 184. 2015.

SOUSA, L. L. D. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas.** UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Carlos, p. 184. 2015.

TABARELLI, T. R. E. **Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano.** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre , p. 87. 2012.

VIEIRA, J.S.C. A, A. E. M. P. A. J. A. R. **Estudo comparativo entre métodos de determinação da energia de fratura de concretos refratários.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão. São Luís, p. 7.