UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ÂNGELO CRISTANTE NETO

Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-forno

Lorena
2019

ÂNGELO CRISTANTE NETO

Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-forno

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Versão Corrigida

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cristante Neto, Ângelo
Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-forno / Ângelo Cristante Neto; orientador Fernando Vernilli Júnior - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
108 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Choque térmico. 2. Concreto refratário comercial. 3. Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico. 4. Propriedades termomecânicas. I. Título. II. Vernilli Júnior, Fernando, orient.

“Stronger is not always better”.

Richard Bradt

“A universidade não é um gueto, uma redoma de vidro com seres iluminados. É necessário não só entender as leis da natureza, mas contribuir para a transformação do mundo social.”

Elson Longo

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Rebekah L. Kummer pelo suporte, carinho, amizade, paciência, ensinamentos, inspiração e conselhos.

Agradeço ao Professor Dr. Fernando Vernilli pela amizade, oportunidade, paciência, orientação e ensinamentos.

Agradeço ao Professor Dr. Kavan Hazeli pela oportunidade, paciência e ensinamentos.

Agradeço aos colegas Luis Gustavo (Ohana), Mateus Botani Dias (Carcará), Eduardo (Du), Robérsio, Felipe, Fernando (Filet), Jorge, Lívia Pimentel Branco e Joe Indeck pela paciência, orientação, ensinamentos e suporte.

Agradeço aos colegas da sala A13 e UAH pelo suporte, paciência, ensinamento e amizade.

Agradeço aos colegas da CSN (especialmente Leocimar, Elton, Fusco e Tiago), da República DNA (especialmente Panda e Planta), Demar-EEL-USP (especialmente Bento, Beto, Chico Paiva), República Pé Na Jaka, República Hospício pelas conversas, conselhos, suporte e amizade.

Agradeço aos amigos e colegas de Rio Preto, Mirassol, Itabira, Birmingham, Huntsville, Lorena, São Paulo e Volta Redonda. Especialmente Antônio Mauricio, Aljomar, Betina, Milad, Daniel, Meaghan, Rachel, Sara pela amizade, suporte e conselhos.

Agradeço as famílias Cristante, Vechiato e Kummer pelo suporte, paciência e carinho. Especialmente Thales, Catharina, Siamar, Rebekah e José Roberto, que mesmo não estando presente ajudou na formação deste trabalho.

Agradeço muito a todos os amigos, colegas e conhecidos que com certeza contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos.

Agradeço a USP, CSN e FACTE pelo suporte laboratorial e financeiro para realização deste trabalho.

RESUMO

CRISTANTE NETO, Â. Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-forno. 2019. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Este trabalho comparou as propriedades termomecânicas de concretos refratários comerciais para aplicação em conjunto de porta ventos de alto-forno. Dez composições diferentes de concretos refratários à base de alta alumina, alta mulita e alta andaluzita foram caracterizados. Para identificar e quantificar a composição e a microestrutura dos refratários foram utilizadas técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) qualitativa e quantitativa, microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), massa especifica aparente e porosidade aparente (MEA/Pa). A caracterização termomecânica foi realizada com ensaios de flexão três pontos, propagação de trinca para cálculo da energia de fratura com entalhe chevron, módulo de elasticidade dinâmico, coeficiente de Poisson e o cálculo do coeficiente de expansão térmica utilizando a regra das misturas. Para compreender o dano causado pelo choque térmico ensaios cíclicos de choque térmico foram feitos seguidos de analises de módulo de elasticidade por técnica de excitação por impulso seguido do módulo de ruptura por flexão três-pontos. Os parâmetros de resistência ao choque térmico (R e R´) e os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R´´´, R´´´´ e R_{st}) foram calculados. Os resultados de ciclagem térmica e os parâmetros de resistência ao choque térmico mostram que para os concretos analisados, todos os materiais tem nucleação de trincas para temperaturas iguais ou superiores a 1100°C. Os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico corroboram com os resultados das análises de MEV. O concreto D1 apresentou a melhor combinação de resistência ao dano por choque térmico e baixa condutividade térmica, propriedades requeridas para a aplicação em conjunto de porta ventos de alto-forno. Por fim é mostrado que as análises de ciclagem térmica devem ser analisadas cuidadosamente com foco na aplicação dos concretos e no desempenho da microestrutura do material, visto que as propriedades termomecânicas são caracterizadas por indiretamente por diferentes técnicas e portanto vários parâmetros precisam ser considerados. O concreto D1 apresentou boa resistência ao dano por choque térmico e baixa condutividade térmica e portanto possui o melhor desempenho para a aplicação em conjunto de porta ventos.

Palavras chave: Choque térmico. Concreto refratário comercial. Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico. Propriedades termomecânicas.

ABSTRACT

CRISTANTE NETO, Â. Comparative study of the thermal shock damage resistance of refractories for blast furnace blowpipe. 2019. 108p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

This work compares the thermomechanical properties of commercial castable refractories for blast furnace blowpipe application. Ten different compositions of commercial castable refractories with compositions of high alumina, high mullite, and high andalusite were characterized. In order to identify and quantify the composition and microstructure of the castables, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectrum (SEM-EDS), bulk density, and apparent porosity were used. The thermomechanical characterization was performed through three-point flexural strength, work of fracture through crack propagation in notched samples, dynamic elasticity modulus, Poisson ratio, and the calculation of the thermal expansion coefficient using the mix law. Cyclic thermal shocks at 1100°C were realized in order to characterize the materials under thermal shock damage environment followed by elasticity modulus, modulus of rupture, and SEM analysis. The parameters for thermal shock resistance (R e R´) and the parameters for thermal shock damage resistance (R´´´, R´´´´ e R_{st}) were calculated. The thermal shock cycling tests and the thermal shock resistance correlated and showed that all castables had crack nucleation after a thermal shock of 1100°C or higher. The thermal shock damage parameters and the SEM analysis correlate. Castable D1 showed high resistance to thermal shock damage and lower thermal conductivity, which are required properties for the blast-furnace blowpipe application. Thermal shock cycling tests performed on castables should therefore be examined not only through mechanical testing, but also through microstructure analysis. Castable D1 showed high thermal shock damage resistance and lower value of thermal conductivity; therefore, it is the best castable for blast furnace blowpipe application among the samples tested.

Keywords: Thermal shock. Commercial castable refractory. Thermal shock damage resistance parameter. Thermomechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alto-Forno 3 - CSN com destaque para o conjunto de porta vento. 15
Figura 2 - Gráfico Força-Deformação para ensaio de propagação de trinca. 27
Figura 3- Temperatura crítica de nucleação por choque térmico. 30
Figura 4 - MOR em função de temperaturas de choque térmico diferentes para alumina com diferentes tamanhos de grãos. 31
Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizado neste trabalho. 42
Figura 6 - Entalhe utilizado nos ensaios de propagação de trinca. 43
Figura 7 - Difratogramas dos concretos refratários A1 e A2 50
Figura 8 - Difratogramas dos concretos refratários B1 e B2 51
Figura 9 - Difratogramas dos concretos refratários B3 e B4. 51
Figura 10 - Difratograma dos concretos refratários B5 e C1. 52
Figura 11 - Difratograma dos concretos refratáriso D1 e E1 52
Figura 12 - Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade. 55
Figura 13 - MOR em função dos ciclos térmicos. 60
Figura 14 - Percentual residual de MOR em função dos ciclos térmicos. 60
Figura 15 - ME em função dos ciclos térmicos. 61
Figura 16 - Percentual residual de ME em função dos ciclos térmicos. 62
Figura 17 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário A1. 63
Figura 18 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário A2. 64
Figura 19 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B1. 64
Figura 20 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B2. 65
Figura 21 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B3. 65
Figura 22 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B4. 66
Figura 23 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B5. 66
Figura 24 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário C1. 67
Figura 25 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário D1. 67
Figura 26 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário E1. 68
Figura 27 - MOR em função da temperatura de choque térmico. 71
Figura 28 - Relação resistência ao choque térmico (R') e resistência ao dano por choque térmico (R""). 73
Figura 29 - Relação condutividade térmica (k) e resistência ao dano por choque térmico (R""). 74
Figura 30 - Mapeamento composicional concreto A2. 76
Figura 31 - Mapeamento composicional concreto B3. 77
Figura 32 - Mapeamento composicional concreto B5. 78
Figura 33 - Mapeamento composicional concreto D1. 79
Figura 34 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto A2 sem sofrer choque térmico. 81

Figura 35 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto A2 após 5 choques térmicos. 82
Figura 36 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B3 sem sofrer choque térmico. 83
Figura 37 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B3 após 5 choques térmicos. 84
Figura 38 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B5 sem sofrer choque térmico. 86
Figura 39 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B5 após 5 choques térmicos. 87
Figura 40 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto D1 sem sofrer choque térmico. 89
Figura 41 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto D1 após 5 choques térmicos. 90
Figura 42 - Trincas A2 sem choque térmico. 92
Figura 43 - Trincas A2 após 5 choques térmicos. 93
Figura 44 - Trincas B3 sem choque térmico. 95
Figura 45 - Trincas B3 após 5 choques térmicos. 96
Figura 46 - Trincas B5 sem choque térmico. 98
Figura 47 - Trincas B5 após 5 choques térmicos. 99
Figura 48 - Trincas D1 sem choque térmico. 101
Figura 49 - Trincas D1 após 5 choques térmicos. 102
Figura 50 - Modelagem da temperatura na carcaça do conjunto de porta ventos. 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas estimadas dos principais constituintes dos concretos refratários. 23
Tabela 2 - Composição dos concretos refratários segundo as fichas de dados técnicos. 40
Tabela 3 - Propriedades dos concretos refratários segundo as fichas de dados técnicos..... 41
Tabela 4 - Composição química por fluorescência de raios X. 49
Tabela 5 - Principais fases cristalinas dos concretos identificadas por DRX. 53
Tabela 6 - Cálculo dos coeficientes de expansão térmico dos concretos refratários. 54
Tabela 7 - Massa especifica aparente e porosidade aparente dos concretos sem sofrerem choque térmico. 56
Tabela 8 - Massa específica aparente e porosidade aparente dos concretos após cinco ciclos térmicos. 57
Tabela 9 - Valores de módulo de ruptura, módulo de cisalhamento, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson dos concretos refratários sem sofrerem choque térmico. 57
Tabela 10 - Valores de energia de fratura das amostras que apresentaram propagação de trinca estável. 69
Tabela 11 - Parâmetros de resistência ao choque térmico (R e R') e parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R'''). 70
Tabela 12 - Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R'''' e Rst)..... 72
Tabela 13 - Cálculo da temperatura na carcaça do conjunto de porta ventos para cada concreto refratário analisado. 104

SUMÁRIO

1 Introdução 15
2 Objetivos 18
3 Justificativa 19
4 Revisão de Literatura 20
4.1 Concreto Refratário 20
4.1.1 Agregados Refratários 22
4.2 Propriedades Mecânicas dos Concretos Refratários 23
4.2.1 Módulo de Ruptura (MOR) 23
4.2.2 Módulo de Elasticidade (ME) 24
4.2.3 Energia de Fratura 26
4.3 Propriedades Térmicas dos Concretos Refratários 28
4.3.1 Tensões Térmicas 28
4.4 Choque Térmico em Concretos Refratários 32
4.4.1 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico 36
4.5 Condução Térmica Unidimensional em Regime Estacionário 37
5 Materiais e Métodos 39
5.1 Materiais 39
5.2 Métodos Experimentais 41
5.2.1 Preparação dos Corpos de Provas 42
5.2.2 Determinação da Massa Especifica Aparente e da Porosidade Aparente 44
5.2.3 Análise Elementar por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) 44
5.2.4 Análise de Fases Cristalográficas por Difratometria de Raios X (DRX) 45
5.2.5 Cálculo do Coeficiente de Expansão Térmica 45
5.2.6 Determinação do Módulo Elástico, Módulo de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson por Técnica de Excitação por Pulso 46
5.2.7 Determinação do Módulo de Ruptura (MOR) por Flexão Três Pontos 46
5.2.8 Choque Térmico por Ciclagem 47
5.2.9 Energia de Fratura 47
5.2.10 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico 48
5.2.11 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva 48
6 Resultados e Discussão 49
6.1 Análise Composicional e de Fases Cristalinas 49
6.1.1 Cálculo do Coeficiente de Expansão Térmica 53
6.2 Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente 55

6.3 Módulo de Ruptura, Módulo de Elasticidade, Módulo de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson 57
6.4 Ciclagem Térmica 58
6.5 Energia de Fratura 62
6.5.1 Critério de Estabilidade da Propagação da Trinca 63
6.6 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico 69
6.6.1 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico 70
6.6.2 Parâmetros de Resistência ao Dano Por Choque Térmico 72
6.7 Análise da Microestrutura 75
6.7.1 Mapeamento 75
6.7.2 Panorâmica 80
6.7.3 Trincas....91
6.8 Cálculo da Temperatura na Carcaça do CPV para AF....103
7 Conclusão 105
Referências....105

1 Introdução

O objetivo de um alto-forno é produzir ferro liquido em grande quantidade, reduzindo o óxido de ferro da sua forma natural, resultando no ferro gusa que será levado para posterior refinamento para ser transformado em aço. A operação dos altos-fornos consiste no carregamento contínuo de matéria prima pelo topo, periódico vazamento de produtos líquidos pela base (gusa e escória) e a continua injeção de fluxo de ar quente com hidrocarbonetos através das ventaneiras (PEACEY, 2007; MOURÃO et al., 2007).

O conjunto de porta ventos de altos-fornos (CPV – AF) fica localizado logo acima do cadinho do alto-forno como ilustrado na Figura 1. São peças na forma de dutos cilíndricos revestidos com uma camada de concreto refratário, um isolante térmico e uma carcaça metálica. Este conjunto de porta ventos tem o papel de transportar o ar pré-aquecido dos regeneradores para o interior do alto-forno (PEACEY, 2007; MOURÃO et al., 2007). O material refratário do CPV tem como objetivo isolar e proteger a capa metálica da alta temperatura do ar que é injetado o e diminuir a perda de calor do ar injetado (MCKEE, 1935; ZIMMERMANN, 1968).

Figura 1 - Alto-Forno 3 - CSN com destaque para o conjunto de porta vento.

Fonte: Arquivo pessoal.

Durante a operação de um alto-forno o conjunto de porta vento transporta o ar pressurizado de 200 à 400KPa e por volta de 1100°C de maneira constante para o interior do alto-forno (PEACEY, 2007). O ar aquecido e pressurizado transportado é injetado no conjunto de porta ventos de forma continua durante a operação do alto-forno e somente é desligado quando ocorre manutenção ou algum problema de operação é diagnosticado no alto-forno. Durante o início ou parada do alto-forno, todo o revestimento refratário do CPV sofre uma súbita mudança de temperatura, choque térmico, o que pode levar a gerar trincas no revestimento refratário e consequentemente acarretar falha no isolamento do ar aquecido. O CPV é concreto, curado, e então é instalado no alto-forno, sem pré-queima ou secagem para retirar a água cristalizada, o que também pode acarretar em trincas oriundas da água saindo do material. Na melhor das hipóteses, este tipo de falha pode ser diagnosticado durante a manutenção preventiva, através de pontos quentes na carcaça do CPV e pode ser temporariamente controlada. Porém, na pior das hipóteses, está falha pode levar a ruptura instantânea do refratário e da carcaça metálica ocasionando o vazamento súbito de ar quente pressurizado para os arredores do CPV.

O alto-forno produz ferro gusa e escória de maneira ininterrupta até que manutenção preventiva ou um grave problema à segurança e/ou ao funcionamento do alto-forno é encontrado.

Com a queda na produção de aço nos últimos anos, houve consequentemente uma diminuição na marcha dos altos-fornos. A mudança nos parâmetros de produção dos altos-fornos é uma tarefa complicada e vem acarretando em instabilidade operacional para as empresas. Assim, a parada dos altos-fornos para manutenção preventiva e/ou corretiva são mais frequentes. Instabilidade operacionais devido a diminuição na produção dos altos-fornos pode ocasionar o transbordamento dos cadinhos com possível invasão de escória no CPV.

Essas instabilidades nos altos-fornos causam sobrecarga nos materiais refratários que revestem o alto-forno e o CPV. Esses materiais que normalmente são sujeitos a alta temperatura e a pressão do ar injetados nos altos fornos, são forçados a trabalharem sobre paradas mais frequentes, ocasionando mais mudanças bruscas de temperatura (choque térmico) e a trabalharem sobre riscos maiores de invasão de escória e possível corrosão do refratário que reveste o algaraviz (ponta do CPV que injeta o ar no AF).

Nesse cenário de solicitações extremas, os materiais refratários atuais não estão atendendo as condições severas de operação a que são expostos, apresentando trincas, corrosão por escória e gusa e consequentemente, na melhor das hipóteses, pontos quentes nas carcaças metálicas, o que representa uma redução na segurança operacional e ocupacional.

2 Objetivos

Comparar as propriedades de concretos refratários comerciais para aplicação em conjunto de porta vento de alto-forno e correlacionar com suas características físico-químicas. Este objetivo será subdividido em quatro objetivos específicos listados nos parágrafos abaixo:

2.1. Comparar a resistência ao dano por choque teórico de concretos refratários comerciais para aplicação em conjunto de porta ventos de altos-fornos pela resistência mecânica antes e após ciclos de ciclagem térmica (ASTM C1171, 2015).

2.2. Comparar a resistência ao dano e ao choque térmico de concretos refratários comerciais para aplicação em conjunto de porta ventos de altos-fornos através do cálculo dos parâmetros R, R´, R´´, R´´´, R´´´´ e R_{st}.

2.3. Comparar a microestrutura de concretos refratários comerciais para aplicação em conjunto de porta ventos de altos-fornos e correlacionar com o dano por choque térmico.

2.4. Determinar a temperatura na carcaça metálica dos algaravizes para cada concreto refratário analisado, utilizando as condutividades térmicas dos materiais e o projeto mecânico dos algaravizes da Companhia Siderúrgica Nacional.

3 Justificativa

Comparar as diferentes formas de abordagem da indústria produtora de materiais refratários para atender a demanda da indústria siderúrgica por concretos refratários com maior resistência ao dano por choque térmico.

Traçar uma correlação entre comportamento ao dano por choque térmico de concretos comerciais e as características físico-químicas destes materiais.

Desenvolver dados e análises técnicas para o entendimento e desenvolvimento de concretos refratários que atendam às necessidades da indústria siderúrgica nacional.

4 Revisão de Literatura

4.1 Concreto Refratário

Refratários são materiais capazes de manter suas propriedades químicas e físicas aplicáveis para estruturas ou componentes em ambientes com temperaturas acima de 538°C (ASTM C71, 2018). Refratários podem ser classificados quanto à forma: formados (tijolos) e não formados (concretos). Concretos refratários são combinações de grãos grosseiros (agregados) e agentes finos, ligantes e aditivos (matriz) refratários que através da adição de uma quantidade especifica de água são colocados em moldes para adquirirem certa resistência mecânica, devido a reações químicas, já na forma desejada para aplicação (ASTM C71, 2018). Os concretos refratários podem ser classificados quanto a composição química (quantidade de CaO), condutividade térmica (densos ou isolantes) e ao caráter químico (ácido, neutro ou básico) (ASTM C401, 2012).

A classificação quanto a composição química, ou quantidade de CaO, pode ser dividida em cimentos convencionais (CaO > 2,5% em massa), baixo teor de cimento (2,5% > CaO > 1%), ultra-baixo teor de cimento (1% > CaO >0,2%) e sem cimento (<0,2%). Já a classificação quanto a condutividade térmica pode ser dividida entre materiais densos e isolantes. A classificação quanto ao caráter químico é dividido entre materiais ácido (refratários que reagem quimicamente com escórias e fluxos básicos em altas temperaturas), básico (refratários que reagem quimicamente com escórias e fluxos ácidos em altas temperaturas) e neutros que são resistentes aos ataques químicos de escória e fluxos ácidos e básicos em alta temperatura (ASTM C401, 2012 ; ASTM C71, 2018).

O Cimento Aluminato de Cálcio (CAC) é o material utilizado como ligante nos concretos refratários convencionais. Quando em contato com a água o CAC é hidratado e após atingir o ponto de saturação da dissolução, núcleos cristalinos são iniciados iniciando o processo de crescimento por mecanismo de dissolução-cristalização. A dissolução causa o crescimento de cristais dos compostos de hidratos de aluminato de cálcio fornecendo rigidez mecânica ao material. Está etapa da rigidez devido a hidratação do CAC é chamada de concreto verde. Após a versão do concreto no formato desejado e a obtenção de rigidez, o refratário é então queimado para que os hidratos da estrutura sejam removidos e, posteriormente, para que o material seja sinterizado (ligações cerâmicas sejam realizadas) (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

A microestrutura dos concretos refratários passa por três transformações até o material chegar a microestrutura de trabalho: hidratação, desidratação e sinterização. Durante a hidratação ocorre a dissolução do CAC em Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$. Este processo de dissolução ocorre até que ocorra saturação seguida de precipitação dos cristais de hidratos de aluminato de cálcio formando uma rede interconectada que fornece a resistência mecânica inicial do concreto (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007; LEE et al., 2001). A desidratação ocorre com a o tratamento térmico entre 100-600°C (remoção total dos hidratos do material), onde a água de cristalização é removida da estrutura criando poros e os poros crescem e juntam-se (densificação), nesta etapa ocorre uma diminuição da resistência mecânica do material (LEE et al, 2001). A sinterização, ocorre em temperaturas superiores a 900°C e consiste na formação das ligações cerâmicas entre os materiais, nesta etapa ocorre o aumento da resistência mecânica do material e o aumento dos poros (LEE et al., 2001). O valor da resistência mecânica final do material tem como variáveis a quantidade de água removida e a porosidade deixada por ela assim como a temperatura e o tempo de sinterização para a formação da ligação cerâmica.

A mudança na microestrutura dos concretos refratários pode ser acompanhada pelo Módulo de Young de Elasticidade e medido durante o aquecimento do material. É possível observar que durante a etapa de pré-aquecimento (refratário verde) o Módulo de Elasticidade tem valores elevados. Após o tratamento térmico à 600°C, o Módulo de Elasticidade é reduzido, possivelmente por causa da contração causada pela desidratação e o aparecimento de poros no material. Após o tratamento térmico em temperaturas acima de 900°C o material mostra maiores valores de Módulo de Elasticidade devido as ligações cerâmicas desenvolvidas a partir desta temperatura (LEE et al., 2001).

A variação do Módulo de Elasticidade inicial (E_0) em função do volume de poros (P) pode ser relacionada de acordo com a Equação 1.

$$E = E_0(1 - 1{,}9P + 0{,}9P^2) \quad (1)$$

Essa relação se mostrou válida para materiais com distribuição homogênea de poros, coeficiente de Poisson de 0,3 e porosidade inferior a 50% (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960).

O Módulo de Ruptura também varia com a quantidade de poros que por sua vez vária com o tratamento térmico dos concretos refratários. Os poros podem ser deletérios para a resistência mecânica do concreto refratário pois eles reduzem a área da seção transversal da qual o carregamento é aplicado e os poros agem como concentradores de tensão (BARSOUM, 1997). A variação da resistência mecânica inicial (σ_0) em função do volume de poros (P) pode ser expressado pela Equação 2, empírica, onde B é uma constante que indica a distribuição e a morfologia dos poros.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP} \quad (2)$$

4.1.1 Agregados Refratários

4.1.1.1 Andaluzita

Andalusita é um aluminosilicato mineral natural de estrutura ortorrômbica de composição $Al_2O_3.SiO_2$. Andalusita e silimanita se diferenciam quanto ao número de coordenação do alumínio na estrutura cristalina, 4 para silimanita e 5 para andalusita (TAYLOR, 1933).

Andalusita apresentam boa estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmico, boa resistência mecânica em temperaturas próximas de 1000°C e podem ser utilizados para formação da fase mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$). A transformação de fase em temperaturas acima de 1200°C da andalusita pode ser deletéria para determinada aplicações pois existe a formação de uma fase liquida durante a transformação. Os valores de propriedades físicas estimados por Peretz e Bradt (1983) da andaluzita estão na Tabela 1 abaixo. Os valores estimados de coeficiente de expansão térmica para a andaluzita se mostraram divergentes dos valores medidos (por volta $5x10^{-6}$/°C entre 400°C e 1200°C) medidos por Peretz e Bradt (1983).

4.1.1.2 Coríndon

Alumina ou coríndon (Al_2O_3) pode ser produzida por eletrofusão ou por sinterização. O coríndon tem estrutura cristalina hexagonal. A alumina tem alta resistência a abrasão, alta resistência mecânica e química, alta condutividade e coeficiente de expansão térmico

(comparado com Mulita), alta temperatura de fusão. Os valores de propriedades físicas estimados por Peretz e Bradt (1983) do coríndon estão na Tabela 1. Os valores estimados do coeficiente de expansão térmica, entre 400-1200°C, se mostram semelhantes aos valores experimentais obtidos por Peretz e Bradt (1983).

4.1.1.3 Mulita

A mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$ ou $2Al_2O_3.SiO_2$) é raramente encontrado na natureza e pode ser sinterizado através da transformação de aluminosilicatos (cianita, andalusita e silimanita) e argilo minerais e através da fusão de sílica com alumina. A mulita tem boa resistência mecânica a até temperaturas de 1800°C, alto ponto de fusão, boa resistência a fluência, boa estabilidade química, baixa condutividade e coeficiente de expansão térmica. Os valores de propriedades físicas da mulita estimados por Peretz e Bradt (1983) estão na Tabela 1. Os valores estimados de coeficientes de expansão térmica mostraram-se semelhantes aos valores medidos entre 400-1200°C por Peretz e Bradt (1983).

Tabela 1 - Propriedades físicas estimadas dos principais constituintes dos concretos refratários.

Material	E (GPa)	ρ (g/cm³)	α (10^{-6}/°C)
Andaluzita	164	3,18	8,38
Coríndon	403	4,00	8,12
Mulita	164	3,16	5,33

Fonte: Adaptado de Peretz e Bradt, 1983.

4.2 Propriedades Mecânicas dos Concretos Refratários

4.2.1 Módulo de Ruptura (MOR)

A resistência mecânica de materiais cerâmicos refratários é medida com o carregamento de uma carga sobre a parte superior do corpo de prova que está apoiado sobre suportes na parte inferior. A carga aplicada na parte superior do corpo de prova causa tensões de compressão na direção perpendicular à carga aplicada na superfície superior do corpo de prova. Já na superfície inferior na direção perpendicular à aplicação da força tensões de tração acontecem.

O ensaio de resistência mecânica ou Módulo de Ruptura pode ser aplicado utilizando um ou dois suportes aplicadores de carga. Caso a carga aplicada seja aplicada utilizando dois suportes tem-se o ensaio de flexão 4-pontos e caso a carga seja aplicada com apenas um suporte tem-se o ensaio de flexão 3-pontos. No caso da flexão 4-pontos o volume do corpo de prova exposto a carga aplicada é superior ao do ensaio 3-pontos, gerando uma maior probabilidade de encontrar uma falha crítica. Essa maior probabilidade de encontrar uma falha crítica no ensaio 4-pontos gera um menor valor médio de MOR e menor desvio padrão para um mesmo número de amostras de um ensaio 4 e 3 pontos (BARSOUM, 1997; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Por ser amplamente empregado na indústria e na academia o ensaio de flexão em 3-pontos dispõem de maior número de dados, o que facilita comparação. A Equação 3 descreve a tensão de ruptura para o teste de flexão de três pontos (BRADT, 1993; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

$$\sigma_f\ (MOR) = \frac{3FL}{2bh^2} \tag{3}$$

onde σ é a tensão de flexão, F é a força máxima, L é a distância entre os roletes, b é a largura do corpo de prova, d é a altura do corpo de prova.

4.2.2 Módulo de Elasticidade (ME)

Quando um material é submetido a uma tensão ou força externa os átomos da estrutura cristalina são deslocados de suas posições de equilíbrio. Entre os átomos tensões de repulsão surgem quando há compressão e de tensão de atração dos átomos surge quando a força aplicada tem o sentido de tracionar os átomos (BARSOUM, 1997). Essas forças deformam o material de forma elástica, ou seja, com a remoção da força externa os átomos, consequentemente o material, retornam para suas posições iniciais. A força máxima com que esse átomo resistirá a movimentação da posição inicial é igual a força para romper a ligação entre este átomo e o átomo vizinho da estrutura.

O Módulo de Elasticidade (ME) consiste na constante de proporcionalidade entre a tensão no material (σ) e a deformação (ϵ) que ocorre em material no estado elástico de

deformação durante a aplicação da tensão (BARSOUM, 1997; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960), Equação 4.

$$\sigma = E\epsilon \tag{4}$$

Quando um material é submetido a uma tensão de tração ocorre uma diminuição na largura deste material e um alongamento do comprimento do mesmo. A relação entre a deformação de largura (ϵ_x) sobre a deformação do comprimento (ϵ_y) durante um ensaio mecânico de tração, por exemplo, é chamado de coeficiente de Poisson e é representado pela Equação a seguir (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960), Equação 5.

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} \tag{5}$$

O coeficiente de Poisson vária entre 0,2 e 0,3 para a maioria dos materiais (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960). O coeficiente de Poisson relaciona o Módulo de Elasticidade (E) e o Módulo de Cisalhamento (G) pela Equação (BRADT, 1993; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960), Equação 6.

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \tag{6}$$

O Módulo de Elasticidade pode ser medido relacionando a frequência natural de vibração do material (f) pela Equação 7, onde b é a largura do corpo de prova prismático, L é o comprimento, h é a altura e T é um fator de correção (ASTM E1876, 2015).

$$E = 0{,}9465\left(\frac{mf^2}{b}\right)\left(\frac{L^3}{h^3}\right)T \tag{7}$$

O módulo de elasticidade pode ser medido de duas maneiras utilizando o método estático ou dinâmico. O método estático consiste na solicitação mecânica do material por meio de aplicação de tensão de tração ou compressão e então determinando o coeficiente de inclinação da reta tensão deformação. O método quase-estático de determinação do ME pode

não ser preciso pois a forma de realização do ensaio permite contribuições de fenômenos não-elásticos (como crescimento lento de trinca e fluência) no material testado (BRADT, 1993).

O método dinâmico consiste na determinação da frequência natural e então aplicando este valor na Equação ou pode ser determinado pela medição da velocidade de propagação de ondas através de um corpo. O ensaio considera que o material testado é homogêneo e isotrópico. Como a tensão aplicada neste tipo de ensaio é baixa o que possibilita o material em estar no regime elástico (BRADT, 1993; PAIVA, 2002).

4.2.3 Energia de Fratura

A energia de fratura (γ_{wof}) de um material é definida como a energia consumida para a formação de uma nova superfície durante o processo de fratura. Essa energia de fratura inclui fenômenos de energia plástica de deformação, nucleação, movimento de discordâncias na ponta da trinca e a energia termodinâmica de superfície (NAKAYAMA, 1965).

O método para medir a energia de fratura consiste em observar a propagação estável da trinca através de uma amostra com entalhe apropriado. Em seguida a área abaixo da curva Força por Deslocamento deve ser calculada para determinar a energia consumida por todo o processo de fratura. A energia de fratura é então calculada pela área calculada dividida pela projeção planar da área fraturada, como mostrada na Equação 8 (NAKAYAMA; ABE; BRADT, 1981).

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2A} \int P \, dx \tag{8}$$

A integral $\int P \, dx$ é igual ao valor da área abaixo da curva Força (P) por Deslocamento (x).

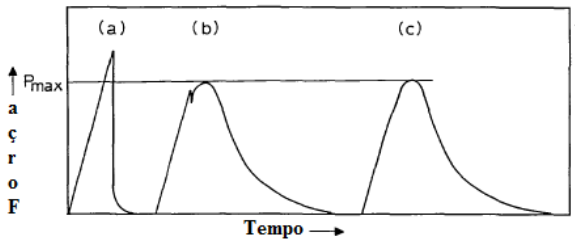
Para a medição correta da energia de fratura em concretos refratários é preciso obter a propagação estável da trinca, uma tarefa que para ser bem-sucedida depende de parâmetros determinados. A condição de estabilidade depende da velocidade de carregamento, a máquina de ensaio utilizada, a geometria e o tamanho do entalhe e as propriedades do material que está sendo analisado (NAKAYAMA; ABE; BRADT, 1981).

Como a energia elástica armazenada no momento da fratura é dissipada pelo processo de fratura, podemos utilizar como critério para a estabilidade da trinca durante o ensaio a diferença ($\Delta\gamma$) entre a energia elástica armazenada no momento da fratura ($\gamma_{@fratura}$) subtraída da energia requerida para separar o corpo de prova (γ_{wof}). Quando o valor desta subtração for positivo, o processo de fratura terá modo catastrófico, ou seja, a trinca se propagou de maneira instável. Quando o valor da subtração for negativo a energia armazenada não é suficiente para fraturar o material completamente, e então a trinca se propagará de maneira estável com o uso da carga externa aplicada pela máquina de ensaio (NAKAYAMA, 1965; NAKAYAMA; ABE; BRADT, 1981), Equação 10.

$$\Delta\gamma = \gamma_{@fratura} - \gamma_{wof} \tag{10}$$

Na Figura 2, é possível observar a variação da Força aplicada em função do tempo para curvas de ensaio de flexão. A curva A da Figura mostra uma condição de $\Delta\gamma > 0$ ou propagação instável de trinca. É possível calcular a energia de fratura como descrito anteriormente para um ensaio com esse tipo de curva A, porém o valor de γ_{wof} calculado contém excesso de energia, e, portanto, o valor de γ_{wof} calculado será maior que o valor real (NAKAYAMA, 1965; SAKAI; BRADT, 1993; SIMPSON, 1972). Para as curvas B e C, respectivamente trinca semi-estável e estável, o valor de energia aplicado na amostra foi totalmente utilizado no processo de fratura, gerando o valor real de γ_{wof} (NAKAYAMA, 1965; SAKAI; BRADT, 1993).

Figura 2 - Gráfico Força-Tempo para ensaio de propagação de trinca.



Fonte: Adaptado de Sakai e Bradt, 1993.

A energia de fratura pode ser determinada por ensaios mecânicos de flexão em três ou quatro pontos utilizando amostra prismática entalhada ou pelo método da cunha. O método

da flexão aplicada em amostras entalhadas normalmente consiste em amostras de dimensões de 25 ou 40 mm de espessura por 25 ou 40 mm de altura e comprimento de 150 ou 160 mm. O entalhe é realizado na metade do comprimento da amostra. A razão entre altura da amostra e a altura do entalhe caracteriza o tamanho do entalhe. Já o método da cunha consiste em amostras maiores, cubos de 100mm de lado, concretadas com o formato do entalhe de geometria especifica para a inserção de uma cunha.

A energia de fratura usando o método do entalhe para concretos refratários de alta alumina pode chegar a valores de variabilidade com valores superiores a 10% e que podem chegar a 38%. Esse fenômeno de alta variabilidade se deve a influência dos grandes agregados na ponta da trinca durante o ensaio (GARCÍA-PRIETO et al., 2015).

O ensaio de energia de fratura em materiais refratários não é normalizado, porém o método do entalhe é mais fácil de ser utilizado para ensaios rotineiros e existem vários estudos utilizando este método para determinar a energia de fratura em materiais refratários facilitando a comparação dos resultados. Além disso, o método do entalhe permite a análise em amostras já utilizadas em serviço, *post-mortem*, com maior facilidade.

4.3 Propriedades Térmicas dos Concretos Refratários

4.3.1 Tensões Térmicas

Um material cerâmico homogêneo, isotrópico e livre para expandir quando submetido a uma mudança de temperatura ΔT não terá tensões térmicas. Caso o material cerâmico não seja homogêneo e isotrópico, como materiais policristalinos e concretos refratários, tensões térmicas irão aparecer assim que o material for exposto a uma mudança de temperatura. Isso ocorrerá pois cada componente ou fase cristalina tem um coeficiente de expansão diferente. A intensidade da tensão dependerá dos coeficientes de expansão térmica e das propriedades elásticas desses materiais. Em situações extremas essas tensões podem levar a fraturas no material (KINGERY, 1955; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960).

Tensões térmicas também podem ocorrer devido aos gradientes de temperatura criados no material. No aquecimento, por exemplo, as tensões térmicas são compressíveis na superfície externa do material já que a temperatura na superfície do material será superior a temperatura no interior do material. Já no resfriamento tensões de tração são originadas na

superfície do material, já que a superfície terá uma temperatura inferior ao restante do corpo (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

O Módulo de Biot relaciona os parâmetros para transferência de calor conforme Equação 11.

$$\beta = \frac{bh}{k} \tag{11}$$

Onde b é a dimensão característica do corpo, h é o coeficiente de transferência de calor do meio e k é a condutividade térmica do material. Valores altos de β indicam rápida transferência de calor (DAVIDGE; TAPPIN, 1967; MAKARIAN; SANTHANAM; WING, 2018).

A tensão térmica ($\sigma_{térmica}$) no material, considerando uma mudança instantânea de temperatura na superfície do material (alto β), pode ser calculada com a Equação 12, onde α é o coeficiente de expansão térmica.

$$\sigma_{térmica} = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} \tag{12}$$

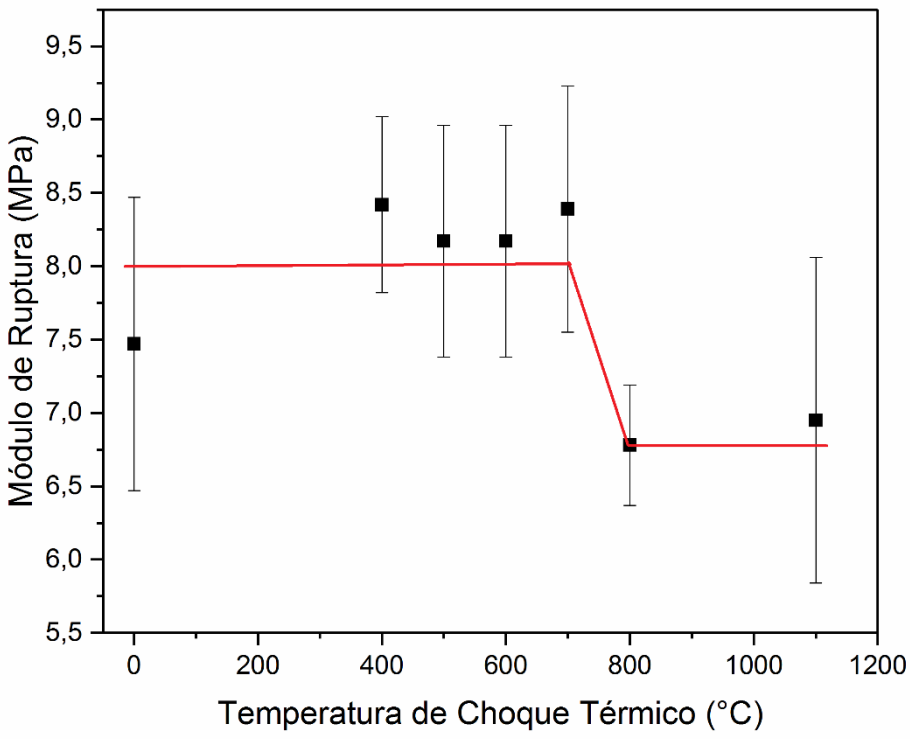
Para comparação entre diferentes materiais que possuem valores de condutividade térmica diferentes, mas estão expostas as mesmas condições de transferência de calor, tem-se $\sigma_{térmica}$ usando a Equação 13.

$$\sigma_{térmica} = \frac{E\alpha\Delta T}{k(1-\nu)} \tag{13}$$

Valores altos de condutividade térmica sugerem que o calor se propagará rapidamente pelo material e, portanto, o valor da tensão térmica criada no material será inferior a um material exposto ao mesmo sistema de troca de calor, mas com valor inferior de condutividade térmica.

Quando o valor da tensão térmica no material atingir o valor da tensão de ruptura do material, como na Equação 13, o material sofrerá redução significativa na resistência mecânica como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Temperatura crítica de nucleação por choque térmico.

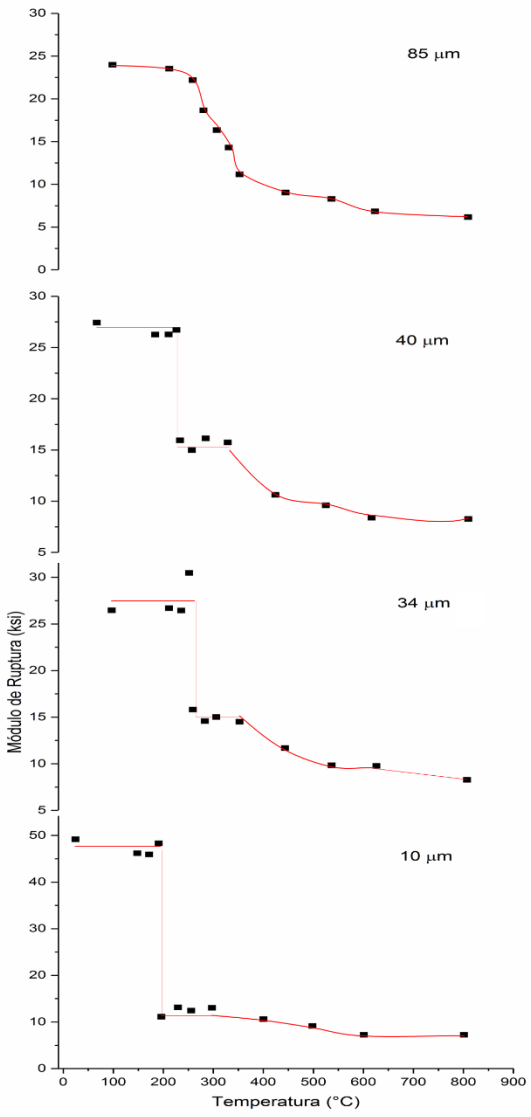


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 3 é possível observar que o material, sofre uma brusca mudança de Módulo de Ruptura com choque térmico superior a temperatura de 800°C. Para valores inferiores a 800°C de choque térmico, o concreto não apresenta mudança de MOR. Para valores superiores de choque térmico é possível observar a queda no MOR. Esta queda está associada a nucleação de trincas oriundas das tensões térmicas no material.

Mudanças no tamanho dos grãos influenciam no comportamento do choque térmico. Gupta (1972) e Tomaszewski (1992) mostraram que aluminas com grãos superiores a 85µm mostram um comportamento suavizado com valores de choque térmico maior ou igual a temperatura crítica para originar trincas. Valores inferiores a 85µm para grãos de alumina mostram um comportamento de queda brusca do módulo de ruptura. Os resultados de diferentes tamanhos de grãos de alumina para diferentes valores de choque térmico apresentados por Gupta são mostrados na Figura 4.

Figura 4 - MOR em função de temperaturas de choque térmico diferentes para alumina com diferentes tamanhos de grãos.



Fonte: Adaptado de Gupta, 1972.

Hasselman (1969) mostrou matematicamente em seu trabalho que existe dois comportamentos diferentes quanto ao efeito do choque térmico um para amostras com pequenos tamanhos de grãos ou defeitos e outra para tamanhos de grãos ou defeitos grandes, assim como observado por Gupta (1972) e Tomaszewski (1992). Larson, Coppola e Hasselman (1974) mostraram que materiais refratários apresentam comportamento similar aos materiais com grandes partículas maiores que 85µ.

Ensaios com refratários com granulometria mais grosseira, maiores partículas, e refratários com granulometria mais fina, mostram que os refratários com granulometria

mais grosseira apresentam maior resistência ao dano por choque térmico e consequentemente maiores valores de energia de fratura. Já os refratários com alta quantidade de finos possuem valores inferiores de resistência ao dano por choque térmico e de energia de fratura. Os refratários com microestruturas contendo muitas partículas finas geram uma ligação continua no material após sinterização, e consequentemente altos valores de resistência mecânica e de módulo de elasticidade. Enquanto, os refratários com estruturas mais grosseiras não possuem tamanha continuidade na microestrutura após sinterização, por conta dos poros, trincas e grandes agregados, o que facilidade a interação com as trincas e então aumentando a energia de fratura (HOMENY; BRADT, 1980).

4.4 Choque Térmico em Concretos Refratários

Choque térmico é o fenômeno de mudança brusca de temperatura e seus efeitos podem ser catastróficos em materiais frágeis, como concretos refratários. O conhecimento do meio e das propriedades dos materiais expostos ao choque térmico e a geometria e o tamanho do corpo exposto ao choque térmico são importantes para o entendimento do comportamento do material.

O efeito do choque térmico em materiais cerâmicos pode ser interpretado de duas maneiras: nucleação de trincas e a propagação das trincas. O primeiro lida com o surgimento de trincas devido ao fenômeno das tensões térmicas. O segundo já assume a presença de trincas no material, e então modela a propagação das trincas no material com o efeito das tensões térmicas.

Caso a tensão térmica criada no material durante uma mudança brusca de temperatura seja maior que a tensão crítica de resistência do material, esse material sofrerá uma ruptura. A diferença crítica de temperatura para fraturar um material pode ser relacionada com a Equação14.

$$\Delta T_{crítico} = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \tag{14}$$

Este critério para fratura em matérias cerâmicos, como alumina, com condição de transferência de calor alta (β muito alto) é experimentalmente comprovado por vários estudos (COPPOLA; BRADT, 1973; DAVIDGE; TAPPIN, 1967; GUPTA, 1972).

Durante o choque térmico a energia para a propagação da trinca é oriunda da energia elástica armazenada no material devido as tensões térmicas. De acordo com a teoria de Griffith, se a energia elástica armazenada no material é maior que a energia de formação da superfície da trinca, a propagação da trinca irá ocorrer até que um equilíbrio entre a energia elástica armazenada no material e a energia de formação da superfície da trinca (HASSELMAN, 1969; WANG; SINGH, 1994).

Hasselman então equacionou a energia elástica em um corpo no momento da fratura, Equação 15, e a energia que teoricamente necessária para a fratura completa de uma superfície do material Equação16.

$$W_{energia\ armazenada} = \frac{\sigma^2}{2E} \tag{15}$$

$$W_{energia\ de\ superficie} = 2A\gamma_{superficie} \tag{16}$$

Essas duas Equações 15 e 16 quando combinadas e isolando a área (A), tem-se uma equação que descreve a área necessária para a propagação de uma trinca usando a energia armazenada no material no momento da fratura (BARSOUM, 1997; HASSELMAN, 1963), como mostra a Equação17.

$$A_{propagação\ da\ trinca} = \frac{\sigma^2}{4E\gamma_{superficie}} \tag{17}$$

Comparando a área necessária para a propagação da trinca no momento da fratura com a área do material que está sendo analisado é possível observar que caso o valor de A seja superior a área da seção do material analisado o material irá fraturar com as tensões térmicas fornecidas (HASSELMAN, 1963).

Observando a Equação 17, espera-se que para materiais com alta resistência ao dano por choque térmico baixos valores de energia elástica armazenada no momento da fratura e alto valores para a energia de formação da superfície da trinca (HASSELMAN, 1963, 1969).

Concretos refratários podem possuir trincas iniciadas durante o processo de aquecimento ou até mesmo de sinterização devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmico dos seus componentes. Para esses materiais e para situações onde o surgimento de trincas não pode ser controlado, Hasselman desenvolveu a Equação 18 da diferença de temperatura crítica que leva em conta o tamanho das trincas pré-existentes (l) e a concentração das trincas (N).

$$\Delta T_{crítico} = \left[\frac{\pi \gamma_{wof}(1-2\nu)^2}{2E\alpha^2(1-\nu^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{9(1-2\nu)}\right] [l]^{-\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Na Equação 18, o material modelado é assumido em ser completamente frágil e com trincas circulares uniformemente distribuídas nos materiais. A instabilidade das trincas ocorre simultaneamente com a propagação de todas trincas N em uma unidade de volume. Todas as trincas são do mesmo tamanho e se propagam radialmente (HASSELMAN, 1969; WANG; SINGH, 1994).

Para trincas inicialmente pequenas depois da iniciação da fratura a taxa de energia elástica liberada excede a energia de fratura. A energia em excesso é transformada em energia cinética para a propagação da trinca que terá um comprimento final de l_f, Equação 19. A trinca irá então se propagar cineticamente até que a energia elástica armazenada no material se iguale a superfície de fratura.

$$\Delta T_{crítico} = \left[\frac{4\pi N \gamma_{wof}(1-2\nu)(l_f^2)}{2E\alpha^2(1-\nu^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{9(1-2\nu)}\right] [l]^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Substituindo a Equação 18 na Equação 19, é possível notar que a extensão da propagação da trinca é independente das propriedades do material e é inversamente proporcional a densidade de trincas e ao tamanho inicial da trinca, Equação 20.

$$l_f{}^2 = \left[\frac{3(1-2\nu)}{8(1-\nu^2)l_0 N}\right] \quad (20)$$

De acordo com a Equação 20, as mudanças relativas ao tamanho da trinca e correspondentes a resistência do material frágil é uma função estimada da diferença da temperatura ΔT. Para materiais com trincas pequenas (l_0) a resistência mecânica e o comprimento da trinca se manterão constantes até que a temperatura crítica seja atingida.

Quando $\Delta T_{crítico}$ é atingida, a fratura se inicia e as trincas começam a se propagar até um tamanho final l_f, como da Equação acima, e a resistência mecânica diminui de forma descontinua.

Com o aumento de $\Delta T_{crítico}$ o comprimento da trinca e a resistência mecânica não mudam até que outro valor de $\Delta T_{crítico}{}'$ seja atingido. Quando $\Delta T_{crítico}{}'$ é atingido, a trinca será maior, e, portanto, se propagará quase-estaticamente e consequentemente a resistência mecânica diminuirá gradualmente.

O comportamento frente ao choque térmico para temperaturas superiores ao choque térmico crítico para propagação de trincas para cerâmicas com diferentes granulometrias é diferente. Gupta (1972) mostrou que para aluminas com granulometria mais grosseira (partículas maiores que 85μm) o comportamento mecânico após o $\Delta T_{crítico}$ consiste de uma queda gradual na resistência mecânica. Para as aluminas com baixa granulometria, observa-se uma queda brusca na resistência mecânica. Os concretos refratários de alta alumina tem comportamento semelhante ao dos materiais com granulometria mais grosseira, ou seja uma queda gradual, menos brusca, no módulo de ruptura após choques térmicos (LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974).

Para uma aplicação prática da teoria do choque térmico em materiais cerâmicos é importante entender o mecanismo de falha, o critério de design do material para a aplicação (resistente a iniciação da fratura ou resistente a propagação da trinca) e a transferência de calor no ambiente de aplicação do material (WANG; SINGH, 1994).

4.4.1 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico

A aplicação prática da teoria de choque térmico para materiais cerâmicos descrita acima pode ser resumida no uso dos parâmetros de resistência ao choque térmico (resistência a iniciação de trincas) e resistência ao dano por choque térmico (resistência a propagação da trinca). O cálculo desses parâmetros serve como forma de comparação e classificação de materiais cerâmicos, Equações 21 e 22.

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} \tag{21}$$

$$R' = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E}\frac{k}{1} \tag{22}$$

Os parâmetros R e R´ estão relacionados com a iniciações de trincas no material devido as tensões térmicas. R é o parâmetro de resistência ao choque térmico (°C) que representa a diferença de temperatura que um corpo pode suportar antes de acontecer a iniciação de trincas no material. R´ é o parâmetro de resistência ao choque térmico que representa o fluxo de calor máximo que um corpo pode receber antes de acontecer a trinca (WANG; SINGH, 1994).

Os parâmetros de R´´´, R´´´´, R_{st} e R_{st}´ representam a resistência ao dano por choque térmico, ou seja a resistência a propagação catastrófica das trincas que já estão presentes no material frente as tensões térmicas. R´´´ é o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico que representa o inverso da energia elástica armazenada no material no momento da fratura, Equação 23. R´´´´ é o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico que representa o tamanho máximo de uma trinca para que aconteça a completa fratura do material considerando a energia elástica armazenada no material e a energia necessária para a criação da superfície da trinca, Equação 24. R_{st} é o parâmetro da estabilidade da trinca sobre tensão térmica que representa a temperatura máxima requerida para propagar uma trinca longa de comprimento l em uma condição de choque térmico severo, Equação 25. R'_{st} é o parâmetro da estabilidade da trinca sobre tensão térmica que representa a temperatura máxima requerida para propagar uma trinca longa em uma condição de choque térmico não muito severo, Equação 26, (HASSELMAN, 1969; WANG; SINGH, 1994).

$$R''' = \frac{E}{\sigma^2(1-\nu)} \tag{23}$$

$$R'''' = \frac{E}{\sigma^2(1-\nu)}\frac{\gamma_{wof}}{1} \tag{24}$$

$$R_{st} = \left[\frac{\gamma_{wof}}{E\alpha^2}\right]^{1/2} \tag{25}$$

$$R'_{st} = \left[\frac{k^2\gamma_{wof}}{E\alpha^2}\right]^{1/2} \tag{26}$$

Os parâmetros de resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico são calculados através da medida ou da aproximação teórica de outras variáveis como Módulo de Ruptura, Módulo de Elasticidade, Coeficiente de Expansão Térmica, Coeficiente de Condutividade, Coeficiente de Poisson.

É demonstrado na literatura que materiais refratários sujeitos a valores de choques térmicos superiores aos valores críticos tem seus valores de Módulo de Ruptura e de Módulo de Elasticidade diminuídos. Nos primeiros ciclos a taxa de diminuição destas propriedades é maior e depois existe uma atenuação dos valores (BOCCACCINI et al., 2008).

4.5 Condução Térmica Unidimensional em Regime Estacionário

Para condições onde o gradiente de temperatura é unidirecional, a transferência de calor ocorre na mesma direção que o gradiente de temperatura e a temperatura no sistema se mantém a mesma independentemente do tempo pode se calcular o fluxo de calor pela Equação 27 (INCROPERA et al., 2007).

$$q = \frac{\Delta T}{R_{eq}} \tag{27}$$

onde q é o fluxo de calor, ΔT é a diferença de temperatura e R_{eq} é a resistência térmica equivalente do sistema com propriedades constantes.

A resistência equivalente da transferência de calor pode ser calculada com a Equação 28.

$$R_{eq} = \frac{L}{kA} + \frac{l}{h} \tag{28}$$

onde k é a condutividade térmica do material, A é a área da superfície sendo analisada, h é a taxa de transferência de calor.

5 Materiais e Métodos

5.1 Materiais

10 composições de diferentes concretos refratários comerciais comercializados no Brasil foram analisadas. Destes refratários, 8 são de indústrias refratárias instaladas no Brasil e 2 são importados. As fichas de dados técnicos (FDT) informam apenas valores típicos dos elementos químicos presentes nos refratários e os elementos químicos fornecidos não totalizam 100% da composição química dos materiais. Utilizando a norma ASTM C401 (2012) para classificar os concretos refratários quanto a quantidade de CaO a partir das FDTs, pode-se classificar os concretos A1, B1, B2, B3 e E1 (Tipo C de acordo com a ASTM C401) como concretos convencionais; concretos A2 e C1 como de baixo teor de cimento; concreto B5 como de ultra-baixo teor de cimento. Os concretos B4 e D1 não apresentam valores de CaO em suas FDTs, porém apresentam uma classificação do próprio fabricante, B4 é um concreto de ultra-baixo teor de cimento, segundo a descrição do concreto; e o concreto D1 é um concreto convencional do tipo E (ASTM C401 – 2012).

As FDTs fornecem informações das quantidades típicas de alumina. Portanto, é possível classificar os concretos refratários quanto a concentração de alumina i) alta, maior que 85% (B4 e B5), ii) média, menor que 85% porém maior que 64% (B1, B2 e B3) e iii) baixa, menor que 64% (A1, A2, C1, D1 e E1) como pode ser observado na Tabela 2.

As Tabelas 2 e 3 mostram as características fornecidas pelos fabricantes de cada um dos concretos utilizados, os concretos foram codificados a fim de preservar o anonimato dos fabricantes.

Tabela 2 - Composição dos concretos refratários segundo as fichas de dados técnicos.

Amostra / %	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Outros
A1	55,4	27,1	1,3	3,6	-	-
A2	53,5	37,1	0,6	1,8	-	-
B1	73	13	1,3	9	-	-
B2	73	15	1,3	8	-	-
B3	73	15	1,4	8,2	-	2,4
B4	95	2,5	-	-	-	2,5
B5	86	6,2	0,9	0,8	2,9	-
C1	>58	<38	<1	<2	-	-
D1	64	30	1	-	-	-
E1	>54	<35	<1,3	<8	-	-

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Todos os fabricantes, exceto apresentam a massa específica aparente (MEA) à 110°C. Os valores de MEA nas FDTs correlacionam bem com a classificação quanto a quantidade de CaO de concretos realizada anteriormente, onde concretos com maiores teores de CaO possuem menor MEA e menor teor de CaO apresentam maior MEA.

A classificação quanto ao teor de alumina pode ser relacionada com a resistência mecânica dos concretos. Apenas os fabricantes B e E forneceram dados de resistência mecânica a flexão à 110°C. Os concretos convencionais de médio teor de alumina, B1, B2 e B3, tiveram os valores mais altos. Enquanto os concretos de alta alumina, B4 e B5, e de baixa alumina E1 apresentaram valores baixos e próximos. Os concretos de alta alumina, possivelmente, apresentaram baixos valores de flexão à 110°C pois os concretos ainda não foram sinterizados.

A condutividade térmica apresentada pelos fabricantes nas FDTs foi avaliada no intervalo de 600-900°C. Os fabricantes B e C apresentaram os valores como referência aos valores medidos de acordo com a ASTM C201. Já os fabricantes A e D apresentaram os valores sem nenhuma referência de como estes valores foram medidos. O fabricante E, apresentou o valor da condutividade térmica como sendo calculado.

A Tabela 3 exibe valores de várias propriedades mecânicas dos concretos refratários exibidas nas fichas de dados técnicos.

Tabela 3 - Propriedades dos concretos refratários segundo as fichas de dados técnicos.

Composição	Porosidade Aparente (%, 110°C)	MEA (g/cm³, 110°C)	MOR (Flexão) (MPa, 110°C)	*Cold Crushing Strength* (Compressão) (MPa, 110°C)	Condutividade Térmica (W/m.K, 600-900°C)
A1	-	2,56	-	-	1,75
A2	-	2,65	-	-	1,75
B1	13	2,55	11,5	-	1,34
B2	10,4	2,63	13	-	1,6
B3	14	2,55	12,7	-	1,6
B4	11,7	3,28	5,7	-	3,8
B5	25	2,86	5	-	3,5
C1	-	2,6	-	-	1,85
D1	-	2,35	-	60	0,73
E1	-	-	5	50	1,13

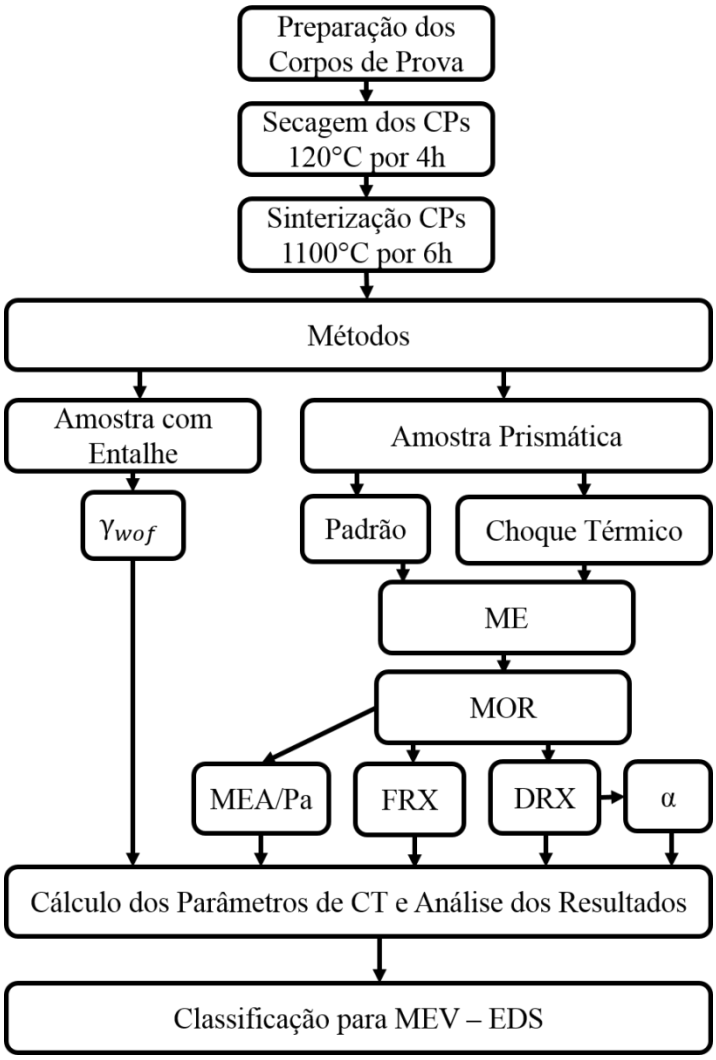
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

As propriedades exibidas nas Tabelas 2 e 3 apresentam valores medidos com diferentes metodologias (condutividade térmica e classificação). Várias informações não são apresentadas na FDT (porosidade aparente, MEA, MOR). Essa diferença e falta de informação nas FDTs destes materiais dificulta uma análise comparativa e conclusiva para a escolha de um material para a aplicação desejada.

5.2 Métodos Experimentais

A metodologia utilizada neste trabalho é mostrada esquematicamente no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizado neste trabalho.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.2.1 Preparação dos Corpos de Provas

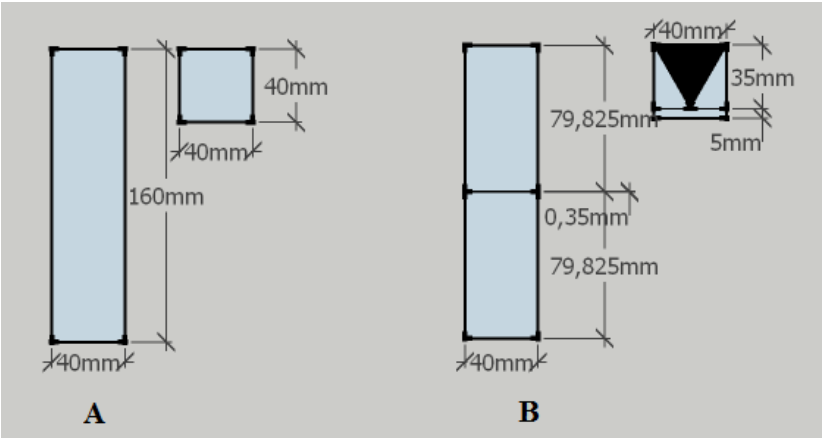
Corpos de provas (CPs) com formato prismático de dimensões 40x40x160mm dos 10 concretos refratários foram preparados pelo método de vertimento em molde metálico e vibração. Todos os CPs dos concretos refratários foram preparados no Centro de Pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda – Rio de Janeiro.

A metodologia de preparo dos concretos seguiu a recomendação dos fabricantes dos concretos refratários. Os procedimentos foram similares aos prescritos na norma ASTM C862 (2016) e nos procedimentos adotados na concretagem dos algaravizes da CSN. Como a quantidade necessária para a produção dos moldes foi inferior as embalagens dos concretos

refratários, inicialmente o concreto refratário foi homogeneizado e quarteado até que a quantidade necessária para a produção dos corpos de prova. A alíquota de concreto foi colocada em um misturador tipo planetário homogeneizado por 1 minuto. Em seguida, a quantidade de água recomendada pelo fabricante foi adicionada lentamente ao concreto com as pás do misturador em movimento lento durante 5 minutos. O concreto foi então vertido em moldes metálicos revestidos internamente com graxa para facilitar a remoção dos CPs após o tempo de cura. Após o concreto ser vertido nos moldes, os moldes foram colocados em uma mesa vibratória durante 1 minuto, a fim de retirar as bolhas de ar. Os materiais moldados permaneceram nos moldes por 36 horas na temperatura ambiente (25 a 35^{o}C) antes da desmoldagem. Após a desmoldagem os corpos de provas foram levados para o Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (Demar EEL-USP). No Demar, os CPs foram secos por 240 minutos à 120°C e então sinterizados à 1100°C com isoterma de 360 min em forno muflado com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

5 corpos de prova de cada composição de concreto refratário foram enviados para a usinagem do entalhe chevon em uma oficina especializada em Lorena, SP, foi utilizado um disco de corte Buehler (Estados Unidos da América) com 0,4mm de espessura, os entalhes foram usinados conforme ilustrado na Figura 6

Figura 6 - Entalhe utilizado nos ensaios de propagação de trinca.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.2.2 Determinação da Massa Especifica Aparente e da Porosidade Aparente

As análises de massa especifica aparente e da porosidade aparente (MEA/Pa) foram realizadas segundo a norma ASTM C20 (2015). Foram cortadas cinco amostras a partir de corpos de prova prismático previamente utilizados no ensaio de flexão três pontos. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Demar EEL-USP e os cálculos dos parâmetros foram realizados utilizando as Equações 29 a 32.

$$VA = \frac{Mu-Mi}{Me} \ (cm^3) \tag{29}$$

$$MEA = \frac{Ms}{Va} \ (g/cm^3) \tag{30}$$

$$AA = \frac{Mu-Ms}{Ms} \ x \ 100 \ (\%) \tag{31}$$

$$PA = \frac{Mu-Ms}{MeVa} \ x \ 100 \ (\%) \tag{32}$$

Onde: Va é o volume aparente, MEA é a massa específica aparente, AA é a absorção de água, PA é a porosidade aparente, Mu é a massa úmida, Ms é a massa seca, Me é a massa específica, água, e Mi é a massa imersa.

5.2.3 Análise Elementar por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise da composição química dos concretos refratários foi realizada em um equipamento de Fluorescência de Raios X (FRX) modelo *Axion Max*, da *Panalytical* (Holanda), localizado no Demar EEL-USP. As amostras foram preparadas a partir dos CPs prismáticos previamente utilizados no ensaio de flexão em três pontos e então cominuídas em um moinho de anel e disco localizado na Saint Gobain Abrasivos em Lorena. Foram realizados ensaios semi-quantitavos com varredura dos elementos com número atômico entre flúor e urânio. Os dados coletados foram analisados no programa Super Q, da Panalytical.

5.2.4 Análise de Fases Cristalográficas por Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de fases cristalográficas dos concretos refratários foi realizada em um equipamento de Difração de Raios X (DRX) *Empyrean*, da *Panalytical* (Holanda), localizado no Demar EEL-USP. As amostras foram cortadas de corpos de prova prismático previamente utilizados no ensaio de flexão três pontos e então cominuídas em um moinho homogeneizador de anel e disco localizado na Saint Gobain Abrasivos em Lorena.

Foram realizadas análises com fonte de raios X de Cobre (Cu), detector *Pixcel 3D* e suporte de amostras tipo *backloading*. As condições dos ensaios foram passo angular de 0,01°, tempo de coleta de dados de 50 segundos, intervalo angular de 10°- 90°, tensão 40kV e corrente de 30mA. Os difratogramas foram indexados no software *Highscore Plus* da *Panalytical* utilizando o banco de dados COD 2013. A quantificação das fases foi realizada também no *Highscore Plus* utilizando o Refinamento Rietveld.

5.2.5 Cálculo do Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica (α) foi calculado utilizando a regra das misturas , Equação 33, (PERETZ; BRADT, 1983).

$$\propto_c = \frac{\left(\frac{E_1 x_1}{d_1}\right)\propto_{fase1} + \left(\frac{E_2 x_2}{d_2}\right)\propto_{fase2} + \left(\frac{E_3 x_3}{d_3}\right)\propto_{fase3}}{\left(\frac{E_1 x_1}{d_1}\right) + \left(\frac{E_2 x_2}{d_2}\right) + \left(\frac{E_3 x_3}{d_3}\right)} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\alpha_i E_i x_i}{d_i}\right)}{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{E_i x_i}{d_i}\right)} \quad (33)$$

onde α_c é o coeficiente de expansão térmica do composto calculado, α_ié o coeficiente de expansão térmica da fase cristalina i, E_i é o módulo de elasticidade da fase cristalina i, x_i é o a fração mássica da fase cristalina i, d_i é a densidade da fase cristalina i.

A fração mássica das principais fases cristalinas foram determinadas com a quantização das fases cristalinas através do Refinamento Rietveld supracitado. Os módulos de elasticidade, coeficientes de expansão térmico e as densidades das fases cristalinas utilizadas neste trabalho são valores estimados entre 400-1200°C no artigo de Peretz e Bradt e estão apresentados na Tabela 1 (PERETZ; BRADT, 1983).

5.2.6 Determinação do Módulo Elástico, Módulo de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson por Técnica de Excitação por Pulso

A determinação do módulo elástico, módulo de cisalhamento e o coeficiente de Poisson dos concretos refratários utilizados nesse trabalho foi feita por meio da técnica de ressonância de barras utilizando um equipamento ATCP (Brasil) com suporte AS-BC e o software *Sonelastic 3.0* localizado no laboratório de Abrasivos do Demar EEL-USP. A técnica de ressonância de barras consiste na aplicação de vibração mecânica utilizando um transdutor piezelétrico. Um microfone posicionado do lado oposto ao transdutor piezoeléctrico detecta então as frequências de vibração do material. Um software é utilizado para identificar os picos de ressonância do material e então calcular o módulo elástico (Modo Flexional de medida) e de cisalhamento (Modo Torcional de medida) e o coeficiente de Poisson. Os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM E1876 (2015). O ensaio foi realizado utilizando faixa de frequência de varredura 1 a 32 kHz e tempo de aquisição de dados de 0,68 segundos para a captação da frequência natural dos concretos. Os resultados apresentados são valores médios e desvio padrão de 3 amostras analisadas.

5.2.7 Determinação do Módulo de Ruptura (MOR) por Flexão Três Pontos

O MOR dos concretos refratários foi determinado por ensaios de flexão três pontos segundo a norma ASTM C133 (2015) no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Demar EEL-USP. O equipamento utilizado nos ensaios foi uma máquina de ensaio universal eletromecânica marca EMIC/INSTRU (Brasil) modelo DL 10000, com velocidade de 1,3 mm/minuto, roletes de 5mm de diâmetro e distância entre os roletes inferiores de 120 mm. Os corpos de provas foram submetidos ao ensaio de Módulo de Ruptura após os ensaios de técnica de ressonância de barras. Os valores de força máxima, onde ocorre a ruptura do material, obtidos no ensaio de MOR foram aplicados na Equação 3 para determinar a tensão máxima alcançada. Os resultados apresentados são valores médios e desvio padrão de 3 amostras analisadas.

5.2.8 Choque Térmico por Ciclagem

A quantificação da resistência mecânica frente ao dano por choque térmico nos concretos refratários foi determinada com ensaios de choque térmico cíclicos nos corpos de prova seguindo os procedimentos da norma ASTM C1171 (2016). Os ensaios de choque térmico foram feitos em um forno mufla do Demar EEL-USP adaptado para resistir a troca brusca de calor com a retirada dos refratários. O forno foi pré-aquecido até 1100°C. Após a estabilização da temperatura do forno, 3 amostras de um mesmo concreto refratário eram colocadas rapidamente no forno. A partir da reestabilização do forno à 1100°C, as amostras ficavam por 15 minutos dentro do forno. Após 15 minutos, as amostras eram rapidamente removidas do forno e eram então deixadas resfriar ao ar fora do forno (por volta de 25°C) por 15 minutos. Esse procedimento consiste em um ciclo de choque térmico (CT1). Para outras 3 amostras o processo era repetido duas vezes (CT2). Para outras 3 amostras o processo era repetido 4 vezes (CT4). E por último, para outras 3 o processo era repetido 5 vezes (CT5). Após os ensaios de ciclagem térmica, as amostras eram visualmente analisadas para verificar a presença de trincas e posteriormente eram analisadas quanto ao Módulo de Elasticidade (ASTM E1876, 2015) e Módulo de Ruptura (ASTM C133, 2015) como descrito anteriormente. Os resultados apresentados são valores médios e desvio padrão de 3 amostras analisadas.

5.2.9 Energia de Fratura

Os ensaios de propagação de trinca utilizando as amostras com entalhe Chevron foram analisadas em uma máquina de ensaios universal eletromecânica EMIC (Brasil) modelo DL 2000 localizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Demar EEL-USP. A máquina foi configurada em ensaio de flexão 3-pontos com distância entre eixos inferiores de 120mm com velocidade de 0,007mm/min. O avanço do cabeçote foi medido com um extensômetro. As amostras foram carregadas até o valor da força na propagação da trinca chegar a 10% do valor de força máxima atingido no ensaio ou até que a trinca se propaga-se instavelmente devido ao longo tempo dos ensaios. Metodologia semelhante foi adotada por Quintela et al. (2001).

Após os ensaios, os ensaios foram analisados quanto a estabilidade da trinca durante o ensaio. As amostras que apresentaram estabilidade na propagação da trinca tiveram a área do entalhe medida utilizando um paquímetro. Para essas amostras com propagação estável da trinca, o gráfico força-deslocamento foi plotado e utilizando o software *Origin* 2017 a área abaixo da curva foi medida. As áreas do entalhe e do gráfico foram então colocadas na Equação para calcular a energia de fratura (γ_{wof}). Os resultados apresentados são valores médios e desvio padrão de ao menos 3 amostras analisadas.

5.2.10 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico

Os parâmetros de Resistência ao Choque Térmico (R e R´) e os parâmetros de Resistência ao Dano por Choque Térmico (R´´´, R´´´´ e R_{st}) foram calculados utilizando os valores dos parâmetros MOR, ME, γ_{wof} e μ médios das amostras que não sofreram choque térmico, valores calculados de α e os valores de k fornecido pela ficha de dados técnicos dos fabricantes.

5.2.11 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura três amostras que apresentam ótimo desempenho quanto a resistência ao dano por choque térmico e a uma composição comumente aplicada em conjuntos de porta ventos de altos-fornos no Brasil foram selecionadas. Primeiramente amostras sem sofrer choque térmico e amostras que sofreram cinco ciclos de choques térmicos foram cortadas e tiveram suas superfícies lixadas em lixa de diamante (2000) e foram posteriormente polidas em solução com diamante no laboratório de materiolografia do Demar EEL-USP. Após as superfícies serem preparadas e secas a 120°C por 12 horas, as amostras foram metalizadas com uma leve camada de prata. Os ensaios de MEV-EDS foram realizados em um modelo TM3000 marca Hitachi (Japão) localizado no Demar EEL-USP.

6 Resultados e Discussão

6.1 Análise Composicional e de Fases Cristalinas

As análises de composição química são mostradas na Tabela 4. Os resultados são apresentados a partir dos óxidos mais estáveis do elemento químico encontrado.

Tabela 4 - Composição química por fluorescência de raios X.

Composto (%)	A1	A2	B1	B2	B3	B4	B5	C1	D1	E1
Al_2O_3	48,38	60,29	72,86	73,64	72,45	94,88	80,69	60,4	61,77	62,78
SiO_2	39,72	36,35	15,38	15,03	15,99	1,92	9,36	36,14	26,26	32,95
CaO	6,89	1,65	6,17	6,04	6,22	0,65	1,96	1,73	3,68	2,3
Fe_2O_3	1,42	0,55	1,66	1,52	1,45	0,51	1,29	0,67	1,11	0,42
Na_2O	0,16	0,17	0,14	0,13	0,14	0,22	0,14	0,18	0,17	0,24
TiO_2	1,96	0,14	2,13	2,36	1,83	1,15	2,35	0,22	2,08	0,64
K_2O	0,36	0,14	0,61	0,09	0,71	0,04	0,24	0,15	0,04	0,12
MgO	0,15	0,12	0,26	0,2	0,37	-	0,2	0,18	0,1	0,22
P_2O_5	0,14	0,12	0,1	0,11	0,08	0,07	0,36	0,12	0,13	0,17
ZrO_2	0,28	0,11	0,32	0,6	0,33	0,34	0,42	-	0,13	0,09
SO_3	0,09	0,08	0,24	0,22	0,16	0,1	0,11	0,13	0,12	0,02
Cr_2O_3	-	0,05	0,05	-	-	-	2,76	0,04	-	0,01
CuO	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	0,01
MnO	-	-	0,07	0,05	0,07	0,09	-	-	-	0,02
Co_3O_4	-	-	0,02	0,03	-	0,03	0,04	0,04	-	0,01
Nb_2O_5	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	0,03

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

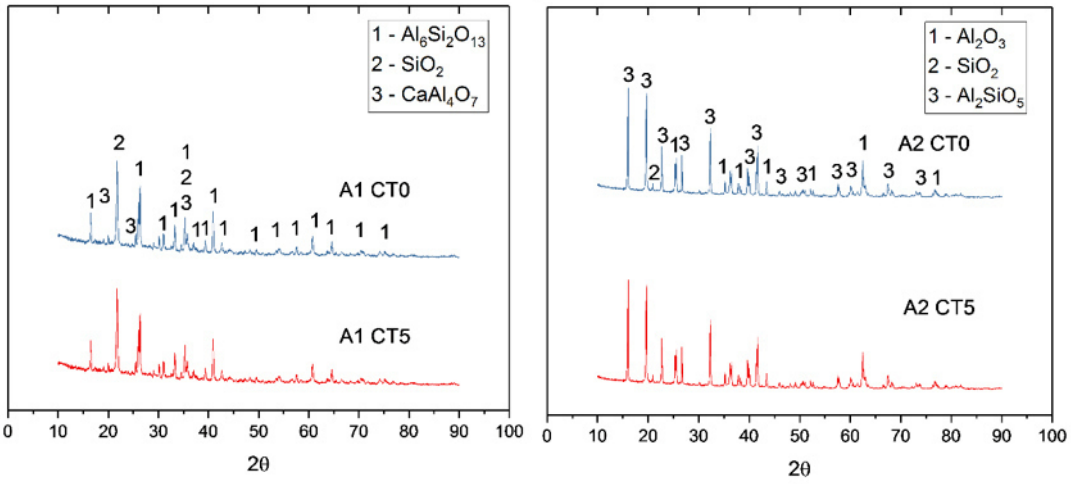
Os principais componentes dos concretos refratários analisados são Al_2O_3 e SiO_2. Os concretos podem ser classificados em três grupos quanto a quantidade de CaO: concretos convencionais (>2,5% de CaO) composições A1, B1, B2, B3 e D1; baixa quantidade de cimento (2,5%<CaO<1,0%) A2, B5, C1 e E1; ultrabaixa quantidade de cimento (<1,0%CaO) (ASTM C401, 2012). O concreto E1 obteve valores de CaO um pouco abaixo dos 2,5% de CaO, porém próximo de 2,5%. Os valores experimentais das composições químicas dos concretos analisados estão de acordo com as informações dos fabricantes fornecidas pelas FDTs.

O concreto refratário B5 possui Cr_2O_3 em sua composição. A adição de cromo em refratários expostos a corrosão por escória de alto forno ajuda na resistência a corrosão.

As análises de fases cristalinas foram realizadas utilizando o software *Highscore Plus* 3 da *Panalytical* e o banco de dados COD 2013. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio da ferramenta de filtragem de fichas cristalográficas de acordo com a composição química medida pelo ensaio de FRX. As Figuras de 7 a 11 mostras os espectros de difração de raios X dos concretos após o tratamento térmico a 1100 ºC e após os 5 ciclos de choque térmico.

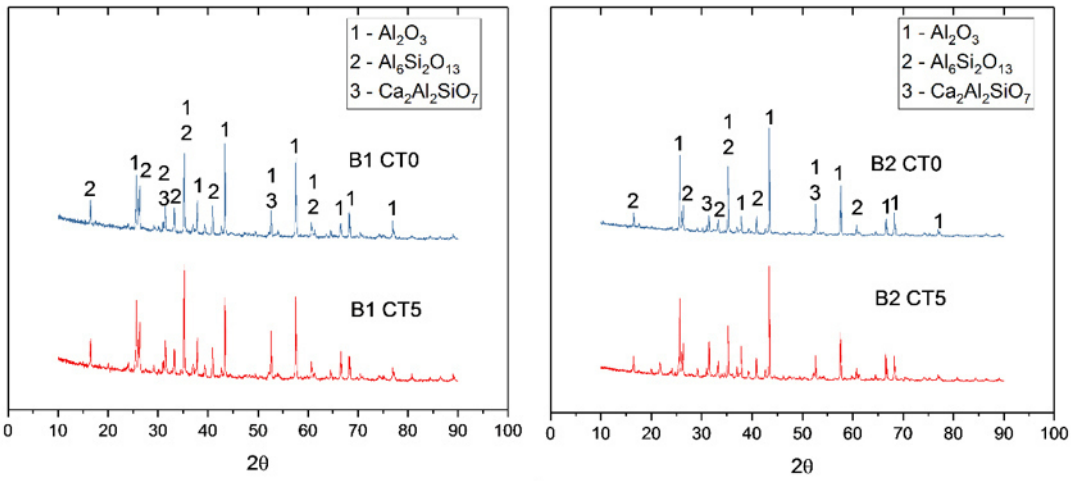
Não foi identificado transformações de fases após os choques térmicos, demonstrando que os concretos refratários possuem estabilidade para trabalhar até a temperatura de 1100°C.

Figura 7 - Difratogramas dos concretos refratários A1 e A2.



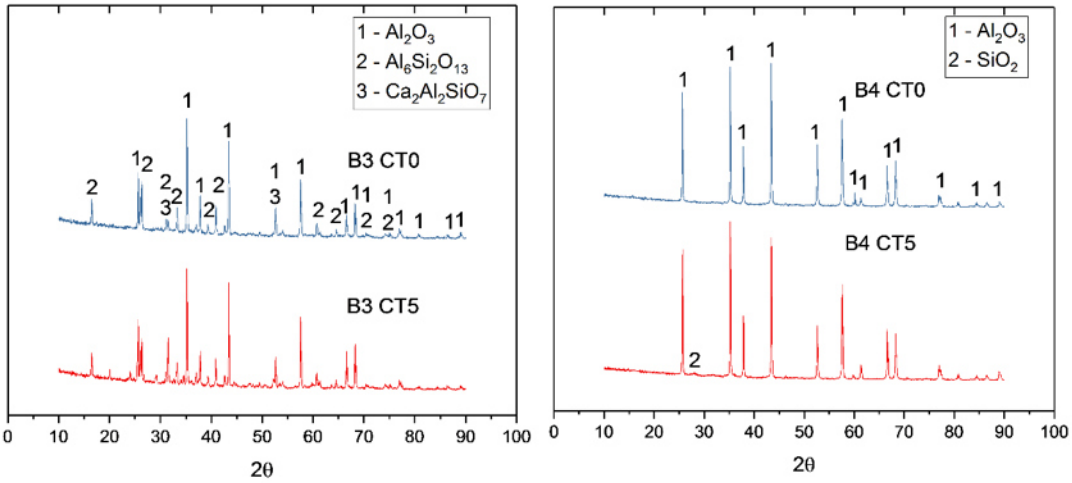
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 8 - Difratogramas dos concretos refratários B1 e B2.



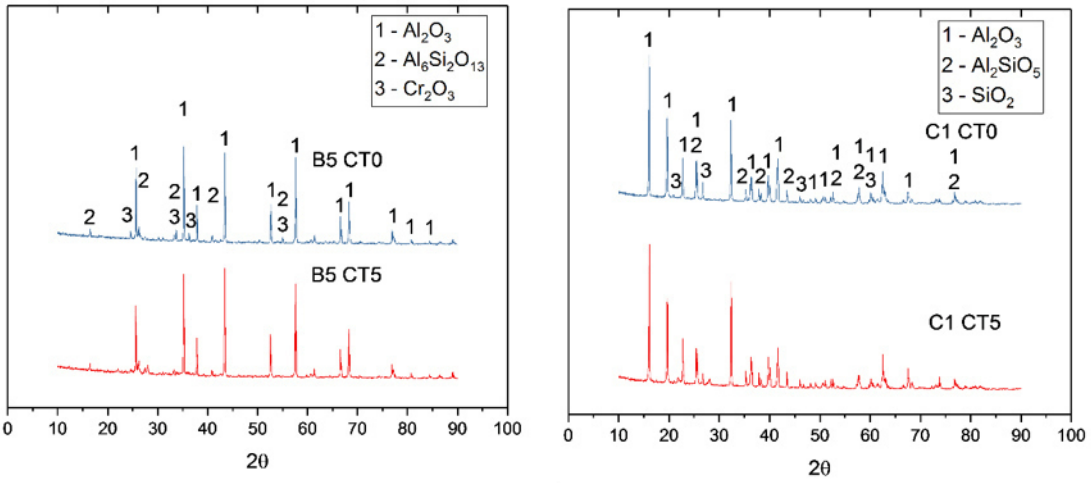
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 9 - Difratogramas dos concretos refratários B3 e B4.



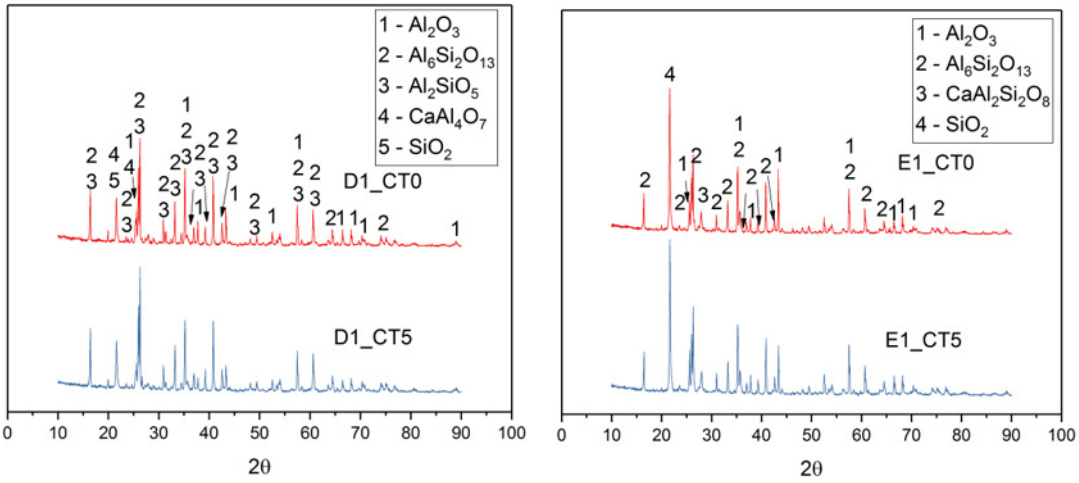
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 10 - Difratograma dos concretos refratários B5 e C1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 11 - Difratograma dos concretos refratários D1 e E1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a identificação das fases cristalinas foi utilizada a ferramenta do método de refinamento Rietveld do software *Highscore Plus* 3 para quantificar as fases cristalinas dos concretos avaliados. As fases cristalinas majoritárias, mais de 80%, foram coríndon, mulita e andaluzita, conforme mostrado na Tabela 5. Para todas as amostras avaliadas o parâmetro de avaliação do refinamento *Goodness of Fitness* (GOF) obteve valores inferiores a 5 u.a. onde valores próximos a 1 são excelentes.

Tabela 5 - Principais fases cristalinas dos concretos identificadas por DRX.

Composição	Corundum (%)	Andaluzita (%)	Mulita (%)	Cristobalita (%)
A1	-	-	76	24
A2	13	87	-	-
B1	57	-	43	-
B2	68	-	32	-
B3	60	-	40	-
B4	100	-	-	-
B5	85	-	15	-
C1	12	88	-	-
D1	17,7	-	82,3	-
E1	31,4	-	68,6	-

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Apenas as fases majoritárias mostradas na Tabela 5 foram utilizadas nos cálculos de coeficiente de expansão térmica. Fases cristalinas com concentrações inferiores das majoritárias quando inseridas nos cálculos de CET não alteraram o resultado significada mente e, portanto, não foram consideradas.

6.1.1 Cálculo do Coeficiente de Expansão Térmica

A Tabela 6 apresenta os valores dos coeficientes de expansão térmica dos concretos refratários analisados. Os cálculos dos coeficientes foram realizados utilizando os valores de quantificação das fases cristalinas obtidos através dos refinamentos dos difratogramas descritos anteriormente na metodologia, Tabela 5 e os valores das constantes de módulo de elasticidade, massa específica e coeficiente de expansão térmica das fases cristalinas foram utilizados a partir dos dados estimados no artigo de Peretz e Bradt (1983) e Tabela 1.

Tabela 6 - Cálculo dos coeficientes de expansão térmico dos concretos refratários.

Composição	CET ($°C^{-1}$)
A1	5
A2	8,33
B1	7,34
B2	7,58
B3	7,41
B4	8,12
B5	7,89
C1	8,32
D1	6,38
E1	6,55

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

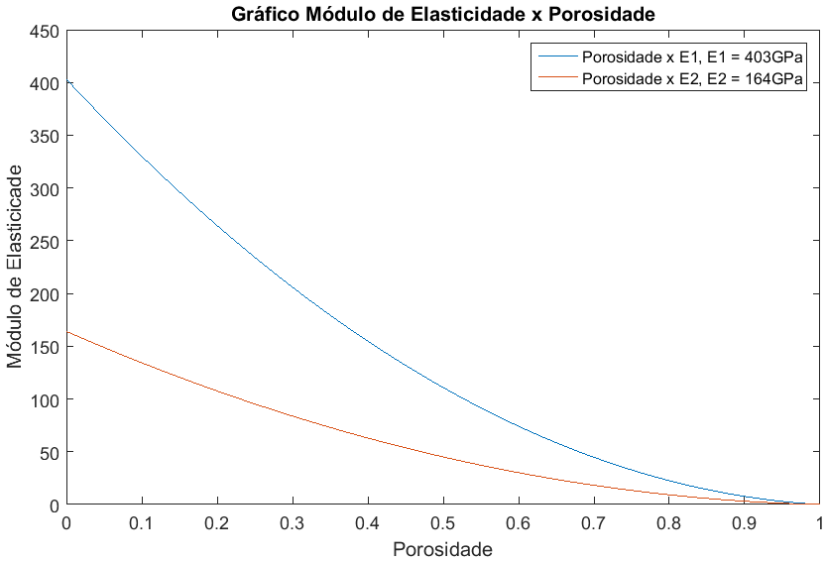
Os valores calculados de Coeficiente de Expansão Térmico (CET) apresentados acima foram calculados usando o método de Turner, o mesmo utilizado por Peretz e Bradt (1983) e normalmente apresentam valores acima dos valores experimentais, possivelmente por conta da porosidade e das trincas dos materiais que não são relacionados nas constantes e na Equação 33. Peretz e Bradt mostraram que os valores calculados de CET para compostos com silimanita ou andaluzita apresentam resultados ruins, já que os dois aluminosilicatos possuem baixos valores de CET, próximos de $5x10^{-6}/°C$. Peretz e Bradt concluem que aluminosilicatos, como andaluzita e silimanita, são difíceis de calcular o CET. Fatores como decomposição dos aluminosilicatos e outras reações são algumas das especulações citadas pelos autores.

Os concretos A2 e C1 possuem andaluzita, majoritário, e o concreto D1 possui silimanita, não majoritário, nas suas composições. Peretz e Bradt mostram que os valores calculados de CET para aluminosilicatos tipo andaluzita quando utilizados na Equação 33 apresentam valores bastante exagerados. Alterando os valores do coeficiente de expansão térmica estimado da andaluzita (Tabela 1) para valores mais próximos dos valores medidos nos ensaios de Peretz e Bradt, resultam em valores de CET calculados mais precisos (próximos de $6x10^{-6}/°C$). Como mencionado pelos autores Peretz e Bradt, cálculos de CET para andaluzita e silimanita apresentam bastante variação quando se utiliza a Equação 33.

Propriedades mecânicas variam em função da porosidade e de descontinuidades do material. O módulo de elasticidade vária em função da porosidade como mostrado na Equação 1. Portanto agregados com poros e/ou defeitos causam a diminuição do módulo de elasticidade. A Figura 12 mostra a variação do módulo de elasticidade de dois tipos de

materiais E1–Coríndon e E2-Mulita calculados a partir de suas massas específicas teóricas. Nos cálculos utilizados no coeficiente de expansão térmico os compostos exibidos na Tabela 1 os materiais são considerados completamente densos.

Figura 12 - Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 12 mostra a mudança no Módulo de Elasticidade do coríndon e da mulita em função da porosidade segunda a Equação 1. Na análise de microestrutura a microporosidade nos agregados será relacionada com propriedades do dano por choque térmico.

6.2 Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente

As Tabelas 7 e 8 mostram os valores e respectivos desvios padrões da massa específica aparente (MEA) e da porosidade aparente (Pa) determinados seguindo a ASTM C20 (2016) dos concretos refratários sem sofrerem choque térmico e sinterizados a 1100°C (CT0) e após receberem 5 choques térmicos (CT5).

Tabela 7 - Massa especifica aparente e porosidade aparente dos concretos sem sofrerem choque térmico.

CT0 (zero ciclos térmicos)				
Composição	MEA (g/cm³)	Desvio Padrão	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
A1	2,37	0,01	12,42	0,00
A2	2,66	0,01	13,05	0,00
B1	2,58	0,04	17,68	0,01
B2	2,63	0,01	17,13	0,00
B3	2,55	0,01	17,51	0,00
B4	3,22	0,05	15,83	0,04
B5	2,88	0,01	14,62	0,00
C1	2,65	0,02	14,07	0,00
D1	2,40	0,01	18,46	0,00
E1	2,29	0,01	18,60	0,00

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os concretos refratários convencionais B1, B2, B3, D1 e E1 apresentaram valores de MEA e de Pa condizentes com os valores encontrados em outros concretos convencionais, exceto o concreto A1 que apresentou valores de Pa relativamente baixos. Os concretos de baixo teor de cimento (A2, C1 e B5) apresentaram valores de MEA ligeiramente superiores aos concretos convencionais e valores inferiores de Pa, valores que correspondem com os dados encontrados em outros estudos (BRADT, 1993). . O concreto de ultra-baixo teor de cimento apresentou valores altos de MEA e valores relativamente baixo de Pa como de se esperar.

O concreto B4 apresenta uma drástica mudança na porosidade aparente após a sinterização a 1100°C.

Os concretos A2, B1, B2, B3 e C1 apresentaram redução da MEA entre 0,04 e 0,11 depois de sofrerem 5 ciclos térmicos. Consequentemente estes materiais sofreram um aumento na Pa após os choques térmicos. Esse comportamento pode ser compreendido com a abertura de poros inicialmente não aparentes por conta das trincas oriundas dos choques térmicos. As amostras A1, B4, B5, D1 e E1 não apresentaram variações significativas dessas propriedades.

Tabela 8 - Massa específica aparente e porosidade aparente dos concretos após cinco ciclos térmicos.

	CT5 (cinco ciclos térmicos)			
Composição	MEA (g/cm³)	Desvio Padrão	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
A1	2,36	0,01	13,36%	0,00
A2	2,61	0,01	15,29%	0,00
B1	2,53	0,01	19,57%	0,00
B2	2,52	0,01	23,23%	0,00
B3	2,45	0,01	22,85%	0,01
B4	3,23	0,03	16,44%	0,01
B5	2,86	0,01	16,78%	0,01
C1	2,61	0,01	15,79%	0,00
D1	2,39	0,01	15,29%	0,00
E1	2,27	0,01	18,91%	0,00

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6.3 Módulo de Ruptura, Módulo de Elasticidade, Módulo de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson

A Tabela 9 apresenta os valores medidos de Módulo de Ruptura (MOR), Módulo de Elasticidade (E) e Cisalhamento (G) e coeficiente de Poisson com os respectivos valores de desvio padrão.

Tabela 9 - Valores de módulo de ruptura, módulo de cisalhamento, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson dos concretos refratários sem sofrerem choque térmico.

Comp.	MOR (MPa)	Desvio Padrão	E (GPa)	Desvio Padrão	G (GPa)	Desvio Padrão	Coef. Poisson	Desvio Padrão
A1	10,59	0,27	26,94	0,84	12,58	0,78	0,07	0,02
A2	6,17	0,44	6,61	0,18	3,32	0,07	0,01	0,01
B1	7,84	0,62	22,01	1,09	10,28	0,38	0,07	0,04
B2	8,24	1,17	23,96	0,72	11,36	0,25	0,05	0,03
B3	9,34	0,42	27,95	1,09	13,22	0,78	0,06	0,01
B4	21,34	2,43	87,48	1,63	38,09	0,55	0,15	0
B5	14,06	2,34	39,39	6,4	16,59	4,04	0,21	0,09
C1	7,91	3,98	9,95	5,01	5,14	1,99	0,07	0,1
D1	6,27	0,22	23,39	0,93	10,22	0,47	0,14	0,02
E1	11,97	1,88	34,41	4,64	14,69	0,37	0,17	0,02

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os valores de MOR, E e ν medidos estão de acordo com os valores médios para refratários citados em revisões na literatura (BRADT, 1993; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

Refratários com alta concentração de coríndon apresentam os maiores valores de módulo de ruptura e módulo de elasticidade. Essa relação é esperada visto que o coríndon apresenta valores superiores de MOR e de E comparados com a mulita, andaluzita e silimanita.

Os concretos A2, B3, B5 e D1 que foram analisados no MEV mostram resultados coerentes com as previsões citadas anteriormente. Os concretos A2 e D1 possuem baixo MOR. Os concretos B3 e B5 possuem altos valores de MOR. Um dos fatores associados a está diferença foi a densidade da microestrutura.

As características quanto ao módulo de elasticidade também são coerentes com as discussões acima. Concretos com microestrura coesa e baixa microporosidade no agregado apresentaram valores de ME, como o concreto B5. Já o concreto A2, possui uma estrutura grosseira e com trincas na matriz e nos agregados, e consequentemente os valores de ME foram mais baixos para este material.

6.4 Ciclagem Térmica

É possível observar na Figura 13 a que todos os concretos analisados nas condições de choque térmico de 1100°C sofrem nucleação de trincas. Isso pode ser destacado graças a drástica mudança nos valores de Módulo de Ruptura e de Módulo de Elasticidade após o choque térmico (AKSEL; WARREN, 2003; HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974).

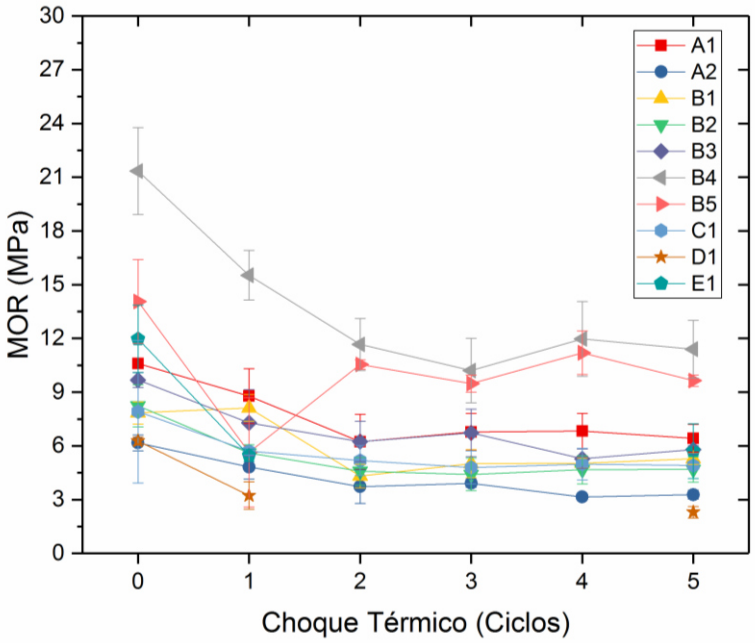
A norma ASTM C1171 (2015), sugere que os valores de MOR e de ME sejam normalizados para então serem comparados diferentes classes de concretos refratários.

Como observado em outros trabalhos (BOCCACCINI et al., 2008; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974; RIBEIRO et al., 2016), após os primeiros choques térmicos a taxa de perda de MOR e de ME é acentuada. Após os primeiros choques térmicos as trincas no material são propagadas utilizando a energia das tensões térmicas geradas pelo choque térmico. Novos choques térmicos com a mesma intensidade irão gerar pequenas

variações no tamanho das trincas, porém a diferença na resistência mecânica, MOR e ME, para esses valores são bem inferiores aos do primeiro choque térmico (HASSELMAN, 1969).

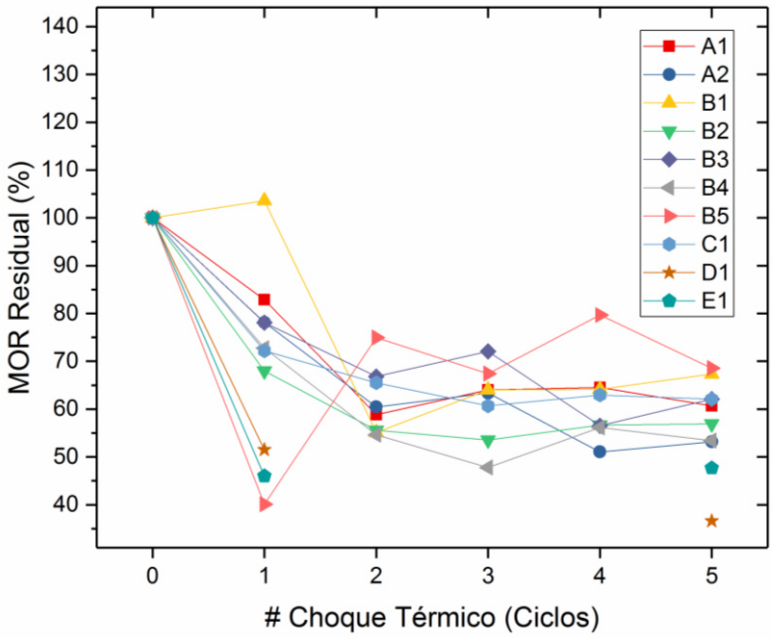
O fenômeno de choque térmico para concretos refratários utilizados em revestimentos de conjunto de porta ventos é bastante complexo e apenas os valores de resistência mecânica não é o suficiente para prever a resistência a trincas que irão gerar pontos quentes na carcaça dos CPV. Como pode ser observado nas outras análises e parâmetros apresentados anteriormente.

Figura 13 - MOR em função dos ciclos térmicos.



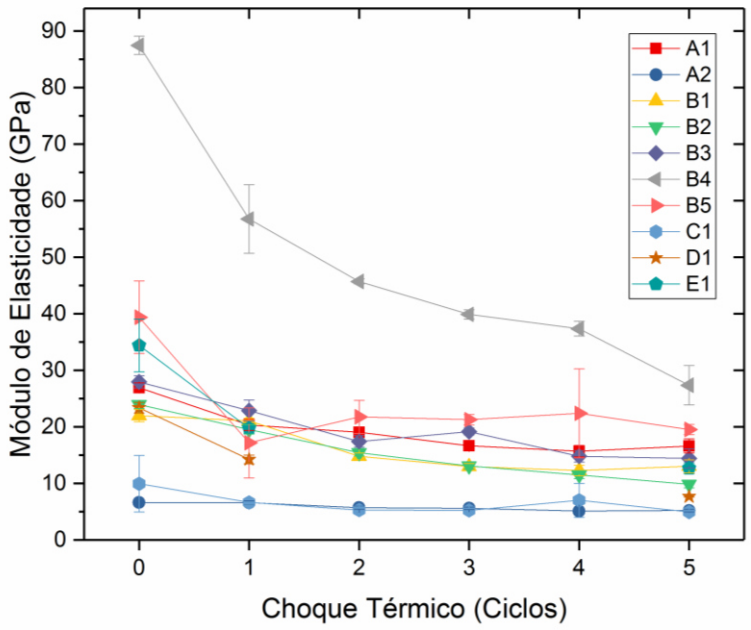
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 14 - Percentual residual de MOR em função dos ciclos térmicos.



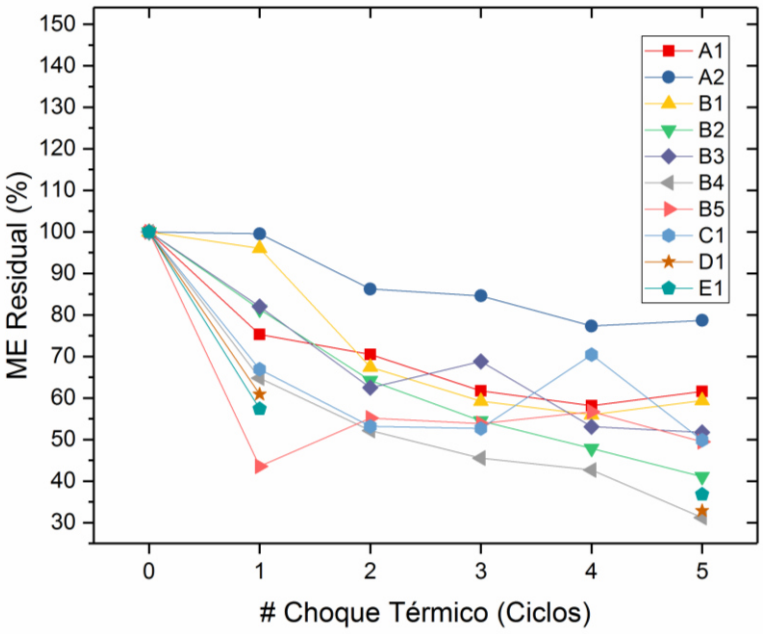
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 135 - ME em função dos ciclos térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 16 - Percentual residual de ME em função dos ciclos térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

As análises do MEV mostram como a estrutura do concreto D1 é diferente dos concretos restantes. O concreto D1 apresenta trincas muito pequenas na matriz que não puderam ser identificadas com uma aproximação de 30 vezes. Porém, como mostrado nos

ensaios de ciclos térmicos, essas trincas são suficientes para diminuir a resistência mecânica desse material drasticamente. Os outros concretos, A2, B3 e B5, apresentam valores de resistência mecânica superiores após os ensaios de choque térmico, Figura 13, porém as imagens de MEV mostram trincas maiores e em maior quantidade que no concreto D1.

Além disso, os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico, $R^{''''}$ e R_{st} utilizam vários parâmetros simultaneamente para mostrar a resistência a propagação da trinca nestes materiais enquanto a ciclagem térmica analisada nesta seção mostra as propriedades MOR e ME independentemente (HASSELMAN, 1963, 1969; KINGERY, 1955).

O parâmetro R_{st} corrobora com as análises encontradas na ciclagem térmica onde os concretos A2 e C1 possuem menor perda de resistência mecânica relativa que os concretos B5 e D1 após o primeiro choque térmico, Figura 14.

As análises de ciclagem térmica mostraram desvios padrões nos valores aferidos que colocam muitos dos concretos no mesmo patamar. Por conta do número de amostras, complexidade do fenômeno de choque térmico e do fenômeno de fratura em materiais cerâmicos a análise de ciclagem térmica se mostrou pouco útil para seleção e classificação dos concretos refratários frente ao dano por choque térmico. Porém esses ensaios mostraram que há a nucleação de trincas e uma drástica mudança nas propriedades de MOR e ME após o primeiro choque térmico a 1100°C para todos os concretos analisados.

6.5 Energia de Fratura

Após os ensaios de propagação de trinca, os resultados foram analisados quanto ao critério de estabilidade da propagação da trinca como descrito por Nakayama (1967) e Davidge e Tappin (1965). Os valores de energia de fratura foram calculados apenas para os concretos que apresentaram propagação estável da trinca.

O uso de dados de propagação de trinca instável para cálculo de energia de fratura pode levar a resultados superiores aos valores reais de energia de fratura do concreto (NAKAYAMA, 1965; SAKAI; BRADT, 1993; SIMPSON, 1972). Isto se deve a energia fornecida ao corpo de prova durante o ensaio ser superior a energia necessária para fraturar o material. Esse excesso de energia é utilizado em processos não elásticos e como energia

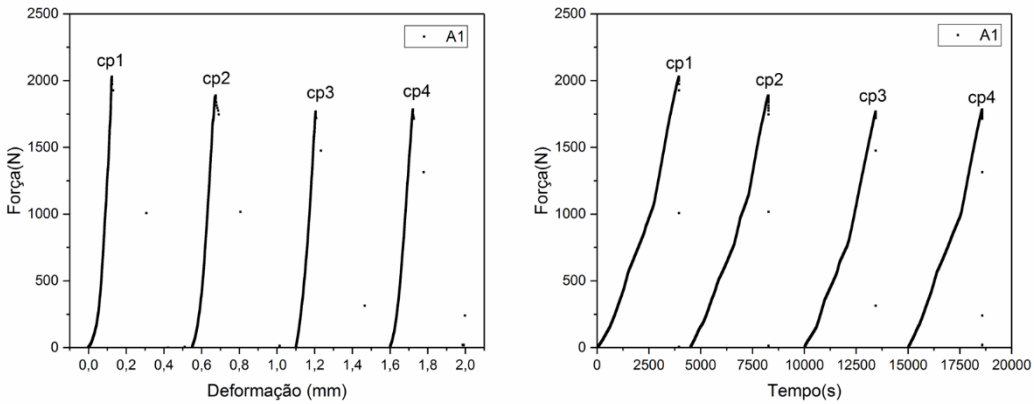
térmica e sonora no momento da fratura catastrófica do material (HASSELMAN, 1969; NAKAYAMA, 1965).

Portanto todos os concretos tiveram suas curvas força-tempo inicialmente analisada para observar se a trina havia propagado estavelmente, Figuras de 17 a 26. Caso a trinca tivesse se propagado estavelmente, o gráfico força-deslocamento era analisado e a integral desta medida pelo software *Origin 8.0*. Em seguida o valor da área do entalhe era medido com o auxílio de um paquímetro.

6.5.1 Critério de Estabilidade da Propagação da Trinca

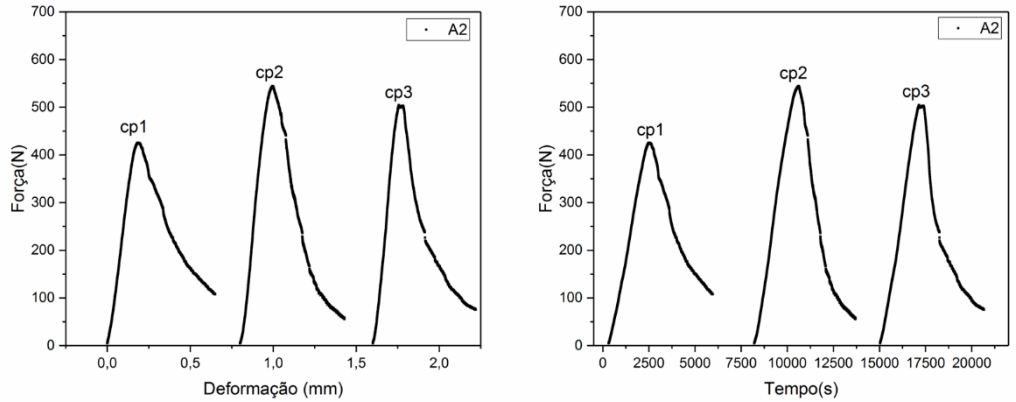
Durante o processo de fratura a energia elástica acumulada no material é liberada assim que a energia que carrega o material é suficiente para quebrar parte, mas não todas as ligações químicas e físicas do material. A combinação da energia fornecida pela máquina de ensaios mecânicos e a energia liberada pela propagação da trinca no material é equacionada com o valor da energia crítica para fratura do material, propagação instável da trinca. Os concretos que obtiveram propagação instável da trinca obtiveram taxa de energia fornecida e energia liberada no processo de fratura superiores aos valores para fraturar o material. Isto pode ser observado caso o valor da força de carregamento no material durante a propagação da trinca tiver uma mudança drástica em um intervalo de tempo muito baixo (NAKAYAMA, 1965; SAKAI; BRADT, 1993).

Figura 17 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário A1.



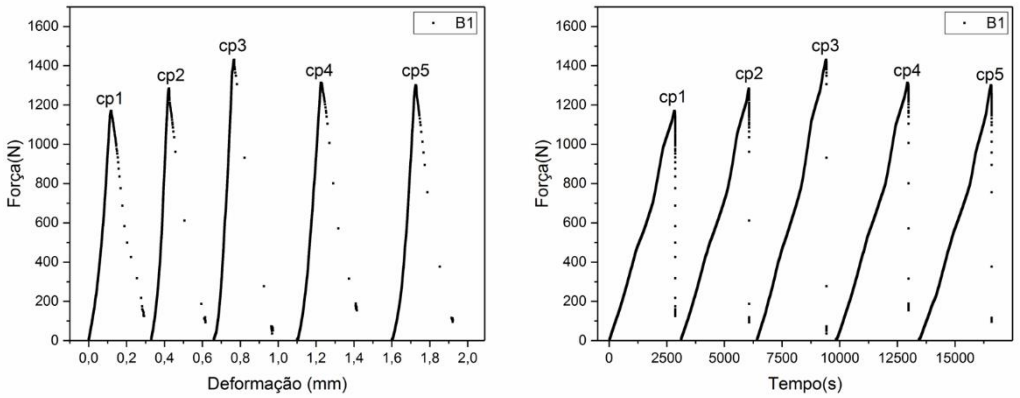
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 18 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário A2.



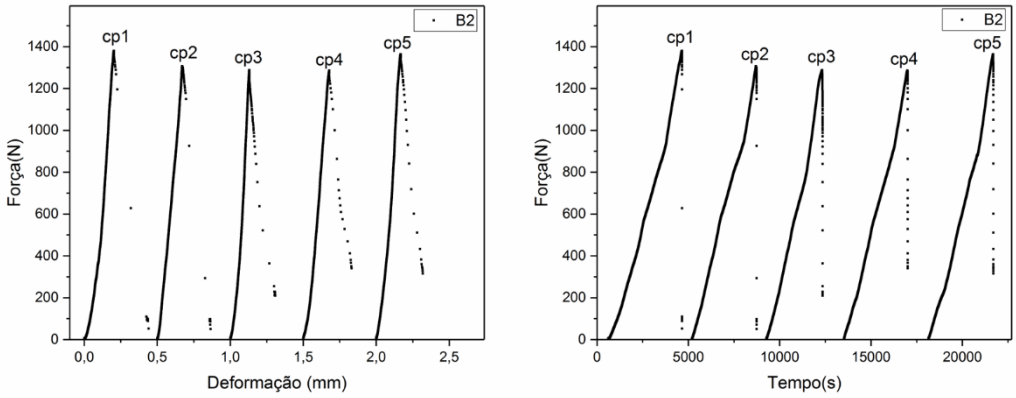
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 19 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B1.



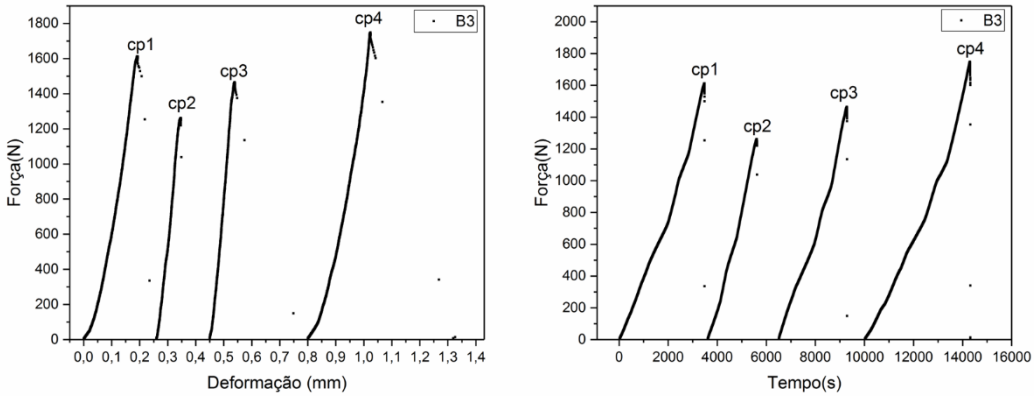
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 20 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B2.



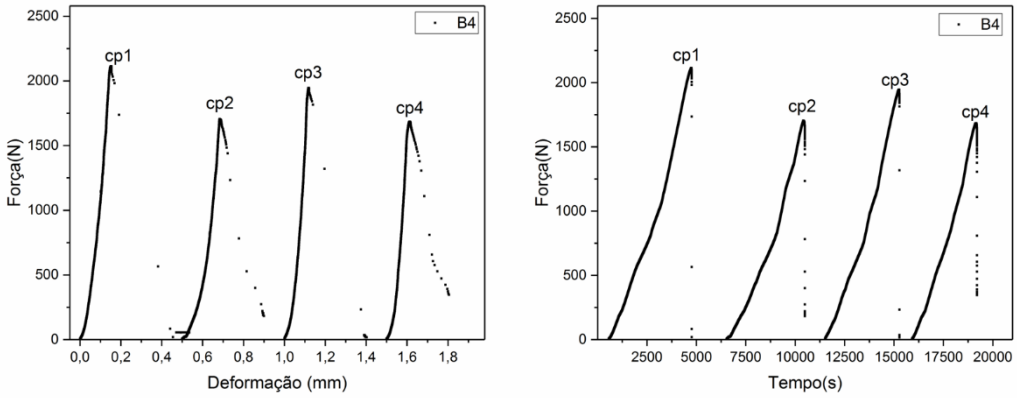
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 21 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B3.



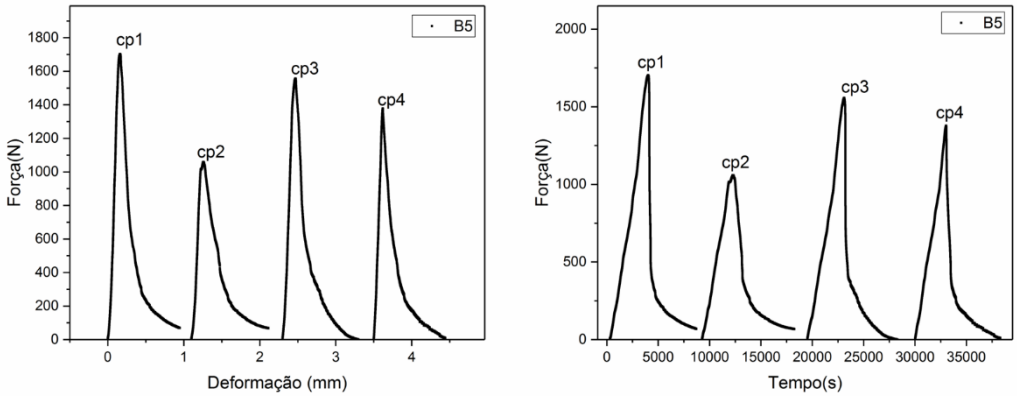
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 22 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B4.



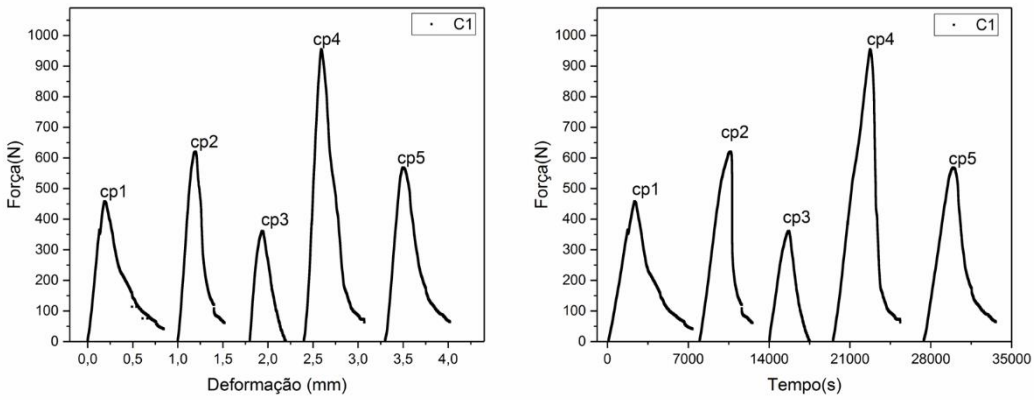
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 23 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário B5.



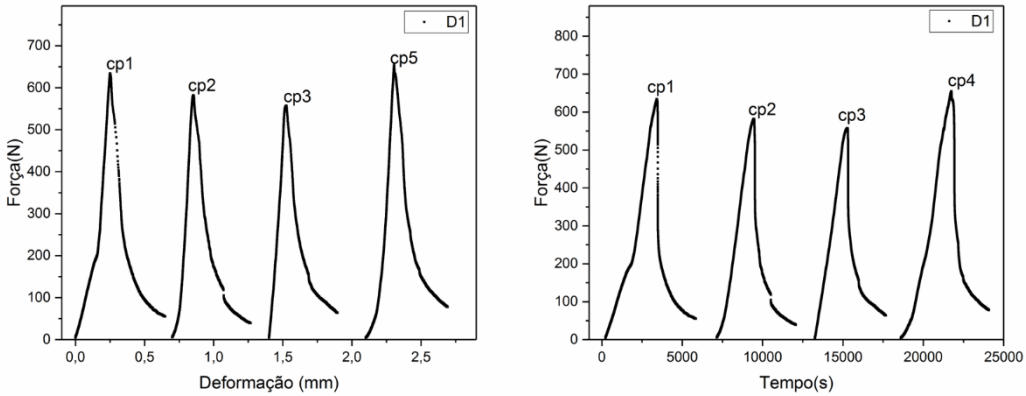
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 24 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário C1.



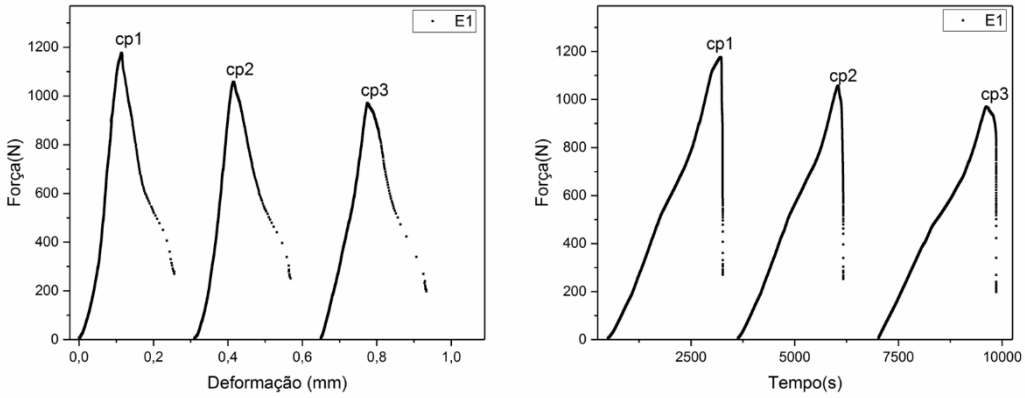
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 25 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário D1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 26 - Curvas de propagação de trinca Força-Deformação e Força-Tempo do concreto refratário E1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os concretos A1, B1, B2, B3, B4 e E1 tiveram uma mudança drástica da força em função do tempo. Esse fenômeno caracteriza a propagação instável da trinca. Esse fenômeno pode ocasionar em valores errôneos do valor da energia de fratura real do material devido a complexidade do fenômeno de resistência mecânica de materiais cerâmicos (NAKAYAMA, 1965; NAKAYAMA; ABE; BRADT, 1981; BRADT et al., 1996).

Os concretos A2, B5, C1 e D1 foram os concretos que obtiveram valores de propagação de trinca estável e semi-estável. As curvas Força-Deformação desses materiais foram então integradas utilizando o software *Origin 8.0*. O valor da integral foi então dividido por duas vezes o valor da área fraturada da trinca (entalhe), que foi medido utilizando um paquímetro. Os valores da energia de fratura calculados a partir da razão da integral da curva Força-Deformação por duas vezes o valor da área do entalhe. Os valores de energia de fratura de cada amostra com energia estática analisada estão na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de energia de fratura das amostras que apresentaram propagação de trinca estável.

Amostras	A2 (J/m²)	B5 (J/m²)	C1 (J/m²)	D1 (J/m²)
CP1	103,12	290,17	114,79	90,75
CP2	103,31	242,82	98,31	74,16
CP3	96,87	276,36	51,44	72,83
CP4	-	216,76	177,58	89,41
CP5	-	-	120,94	-
Total	101,10	256,53	112,62	81,79
Desvio Padrão	3,67	33,14	45,39	9,61

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os valores de energia de fratura do concreto seguem mostram uma tendência de maior energia de fratura para os concretos com maior teor de alumina. Essa tendência foi também notado por Larson, Coppola, Hasselman e Bradt (1974).

Os concretos A2 e C1 apresentaram valores de energia de fratura próximos aos valores encontrados em outros estudos com concretos de baixo teor de cimento e agregados de analuzita, trinca estável. Os concretos B5 e D1 apresentaram valores altos de energia de fratura quando comparados com concretos da literatura, trinca semi-estável.

Os ensaios de energia de fratura foram realizados com a mesma geometria de entalhe, mesma máquina de ensaios mecânicos e mesma velocidade de deslocamento. Portanto, a taxa de carregamento foi a mesma para todos os materiais, o que facilita a comparação dos 10 concretos refratários aqui apresentados.

6.6 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico e ao Dano por Choque Térmico

É possível observar que todos os concretos analisados nas condições de choque térmico analisadas sofrem nucleação de trincas. Isto fica claro na seção dos resultados da ciclagem térmica dos concretos refratários. Portanto os parâmetros R e R´ não são aplicáveis a situação de aplicação do conjunto de porta ventos de alto forno. Eles foram medidos como forma de comparação.

Portanto critérios que envolvem a resistência ao dano por choque térmico devem ser analisados para a escolha do concreto refratário que melhor atenderá as necessidades do conjunto de porta ventos do alto-forno. O parâmetro de resistência ao dano por choque

térmico R´´´ representa o inverso da energia elástica armazenada no material no momento da fratura, R´´´´ que representa a resistência ao dano por choque térmico, e R_{st} que representa a estabilidade da propagação da trinca longa frente ao choque térmico (AKSEL; WARREN, 2003; HASSELMAN, 1969; KINGERY, 1955).

6.6.1 Parâmetros de Resistência ao Choque Térmico

A Tabela 11 exibe os valores dos parâmetros de resistência ao choque térmico, R e R´, e o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico R´´´. Esses três parâmetros puderam ser calculados para todas as composições utilizando as propriedades MOR, ME, α e ν medidos.

Tabela 11 - Parâmetros de resistência ao choque térmico (R e R') e parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R'").

Composição	R (°C)	R' (W/m)	R'" (1/Pa)
A1	73,12	605,70	0,26
A2	110,94	671,89	0,18
B1	45,13	426,30	0,39
B2	43,21	505,93	0,37
B3	44,40	507,84	0,31
B4	25,54	1134,44	0,23
B5	35,74	1080,59	0,25
C1	88,86	669,44	0,17
D1	36,13	238,03	0,69
E1	44,08	358,30	0,29

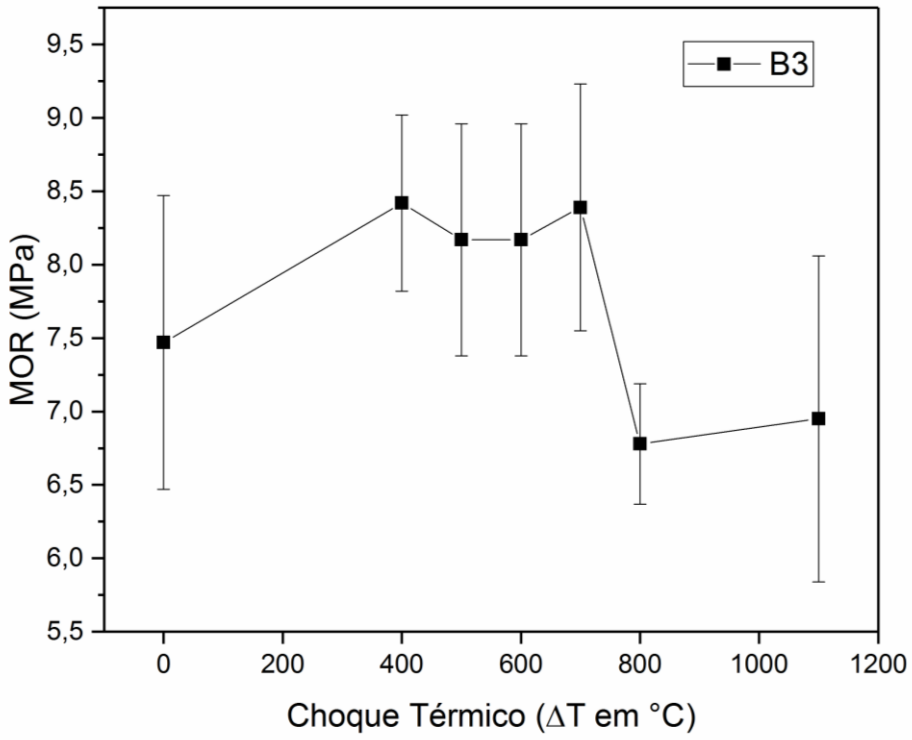
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os materiais que obtiveram altos valores para resistência a nucleação de trincas foram os materiais com altos valores da razão MOR/ME e alta condutividade térmica. A Tabela 11 mostra a diferença nos materiais com valores de R e R´ mais altos de resistência ao choque térmico para os refratários analisados.

O parâmetro R mostra uma grande defasagem com o valor real de nucleação de trincas, como pode ser comparado o valor de 44°C para o concreto B3 e o valor medido foi de aproximadamente 800°C como mostrado na Figura 27. Isso se deve a transferência de calor. Para o parâmetro R´, uma mudança instantânea da temperatura na superfície do material é

assumida (KINGERY, 1955; WANG; SINGH, 1994). Neste trabalho o choque térmico analisado tinha como princípio a semelhança com a aplicação para conjunto de porta ventos, ou seja, choque térmico a temperatura ambiente. O parâmetro R possui bons resultados como os mostrados por Tappin e Davidge e depois confirmados por vários outros pesquisadores e nestes trabalhos o choque térmico é realizado em agua para aumenta a troca de calor (DAVIDGE; TAPPIN, 1967).

Figura 27 - MOR em função da temperatura de choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O parâmetro R´ representa o fluxo de calor necessário para nuclear trincas em um material. Este parâmetro leve em conta a resistência interna do material a nucleação da trinca, oriunda de diferentes coeficientes de expansão térmica e também leve em consideração a nucleação de trincas por conta da dificuldade do transporte de calor pelo material, fazendo com que uma parte tenha dilatação ou resfriamento antes de outra. Como esperado, os concretos com altos valores de condutividade térmica apresentaram altos valores de resistência ao choque térmico pelo parâmetro R´.

6.6.2 Parâmetros de Resistência ao Dano Por Choque Térmico

O parâmetro de resistência ao dano por choque térmico R´´´ representa o inverso da energia elástica armazenada no material no momento da fratura. Quanto mais alto o valor de R´´´ menor a energia armazenada que será liberada no material quando a trinca começar a propagar e, portanto, menor a chance de uma propagação instável e catastrófica da trinca.

O concreto D1 apresenta os valores mais altos de R´´´, seguido dos concretos B1, B2 e B3. Na seção de análise da microestrutura por MEV foi mostrado que a microestrutura grosseira do concreto D1 poderia contribuir com a diminuição da energia elástica no momento da fratura, como mostrado por este parâmetro.

Apenas quatro composições obtiveram resultados satisfatórios no ensaio de propagação de trinca, A2, B5, C1 e D1. Portanto apenas esses quatro concretos podem ser utilizados para o cálculo e comparação dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico.

A Tabela 12 mostra os valores dos parâmetros R´´´´ e R_{st} destes quatro concretos.

Tabela 12 - Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R"" e Rst).

	A2	B5	C1	D1
R´´´´ (m)	0,02	0,06	0,02	0,06
Rst (°C.m$^{1/2}$)	14,85	10,23	12,79	9,27

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os concretos A2 e C1 são bastante similares em seus valores de MOR e ME e dos R´´´´ e composição química e mineralógica. Já os concretos B5 e D1 possuem características distintas quanto a estas propriedades.

O parâmetro R_{st} mostra o comportamento da resistência mecânica dos concretos (LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974). Os concretos A2 e C1 apresentam valores superiores a perda de resistência mecânica com a propagação da trinca.

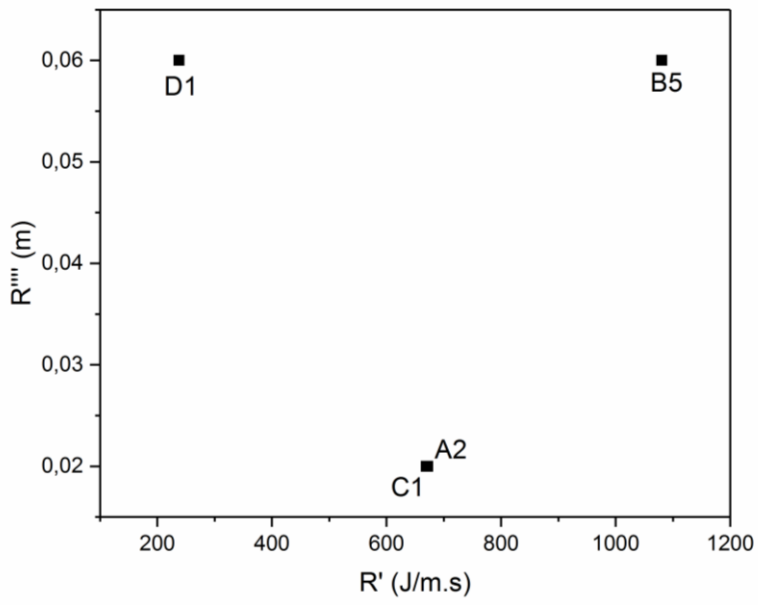
Os valores resistência ao dano por choque térmico dos concretos B5 e D1 mostram dois diferentes enfoques. O concreto B5 possui microestrutura densa e coesa e a trinca encontram agregados que então dificultam sua propagação. Já o concreto D1, apresenta microestrutura grosseira e baixo valor de energia elástica armazenada no momento da fratura

parâmetros que diminuem a energia necessária para a propagação da trinca pelo material quando.

Os valores de R´´´´ e R_{st} para os concretos B5 e D1 tem valores superiores aos de outros materiais semelhantes analisados por Larson, Coppola, Hasselman e Bradt (1974). Possivelmente, os valores de energia de fratura semi-estável, o que pode registrar valores superiores aos valores medidos sobre propagação estável, e valores estimados de CET, que também apresentam valores superiores aos valores experimentais, podem deixar esses resultados exagerados. Porém, pela complexidade do fenômeno de choque térmico, é importante comparar várias análises diferentes como mencionado por Larson, Coppola, Hasselman e Bradt (1974).

O gráfico da Figura 28 é possível observar a relação entre R´-R´´´´, ou seja, resistência ao choque térmico e resistência ao dano por choque térmico. É possível observar que os concretos D1 apresenta alto parâmetro de resistência ao dano por choque térmico e baixa resistência ao choque térmico. Já o concreto B5 apresenta alta resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico. As composições A2 e C1 apresentam valores intermediários aos concretos B5 e D1.

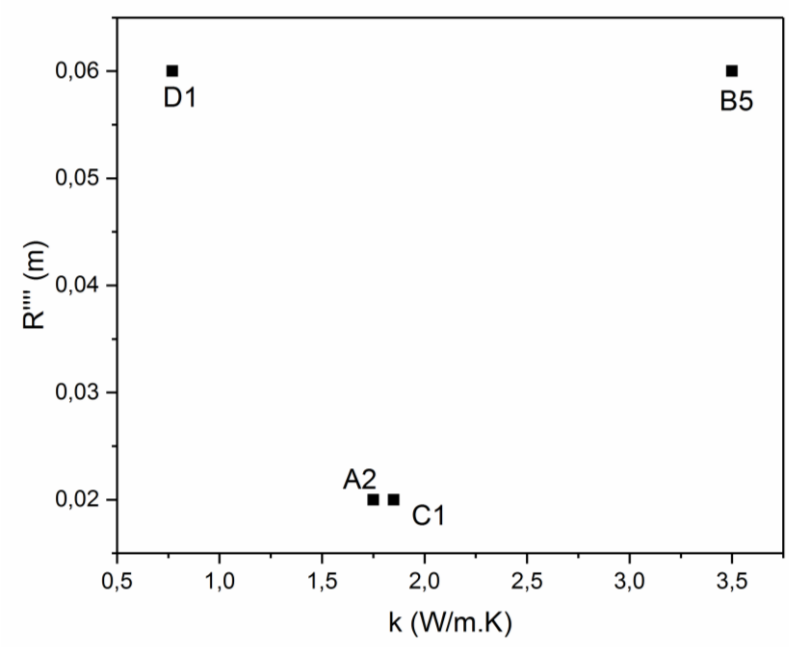
Figura 28 - Relação resistência ao choque térmico (R') e resistência ao dano por choque térmico (R'''').



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O gráfico da Figura 29 representa a relação entre a condutividade térmica dos concretos refratários A2, B5, C1 e D1 e a resistência ao dano por choque térmico. A relação é bem similar a Figura 28. Esse gráfico é importante para análise na aplicação do conjunto de porta ventos de alto forno pois espera-se que o concreto utilizado não disperse calor pelo ambiente enquanto transporta o ar pressurizado para dentro do AF.

Figura 29 - Relação condutividade térmica (k) e resistência ao dano por choque térmico (R'''').



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No gráfico da Figura 29 é possível observar que o concreto D1 apresenta baixa condutividade térmica e alta resistência ao dano por choque térmico, características desejadas para concretos utilizados em conjunto de porta ventos. Já o concreto B5 apresenta alta condutividade e alta resistência ao dano por choque térmico, mostrando que comparado aos outros 3 concretos analisados, o concreto B5 dispersa mais calor para o ambiente quando transporta o ar pressurizado. Os concretos A2 e C1 possuem valores intermediários.

6.7 Análise da Microestrutura

6.7.1 Mapeamento

As analises microestruturais por mapeamento dos elementos químicos por EDS dos concretos A2, B3, B5 e D1 estão exibidos nas imagens das Figuras 30 a 33. Estes concretos foram selecionados pois, com exceção do B3, tiveram propagação estável da trinca no ensaio de energia de fratura. Outra razão para a escolha destes 3 materiais foi que eles representam as 3 classes de materiais analisados (alta alumina-B5, alta mulita -D1 e andalusita-A2). O concreto B3 foi também incluído nos ensaios de MEV-EDS pois é um concreto bastante utilizado na indústria siderúrgica nacional e mostrou um bom desempenho nos ensaios de MOR e ME em função dos choques térmicos.

Todos os concretos analisados por MEV-EDS tiveram suas superfícies lixadas em lixas diamantadas até 2000, depois polidas com suspensão de diamante e então as superfícies foram metalizadas com prata.

Em geral, pode-se notar que os refratários analisados possuem composição química homogênea com relação matriz e agregado, ou seja, os agregados e a matriz desses materiais são de composições semelhantes. As composições B3 e D1 apresentam uma maior concentração do elemento cálcio na matriz. Esse resultado corrobora com as análises de FRX e de DRX apresentadas anteriormente e com a classificação desses materiais como sendo de mais alto teor de cálcio, concretos convencionais.

O cálcio é encontrado na matriz pois aluminato de cálcio quando em contato com água se hidratam e formam estruturas cristalinas que mantêm a forma do recipiente em que o concreto foi vertido após o tempo de cura. Essa estrutura formada pelos aluminato de cálcio hidratos a temperaturas abaixo de 100°C fornecem resistência mecânica aos concretos e possibilitam a confecção de geometrias especificas (LEE et al., 2001). Após os tratamentos térmicos essa água é removida dos concretos (tratamentos térmicos entre 100-600°C). A remoção da água dos concretos cria poros e diminui a resistência mecânica do material. Tratamentos térmicos por volta de 900°C e superiores sinterizam os concretos, criando ligações cerâmicas e diminuindo poros e espaços vazios no material (LEE et al., 2001).

Na imagem da Figura 30 o mapeamento do concreto A2 é mostrado. É possível observar que os elementos Al e Si são identificados com praticamente a mesma intensidade

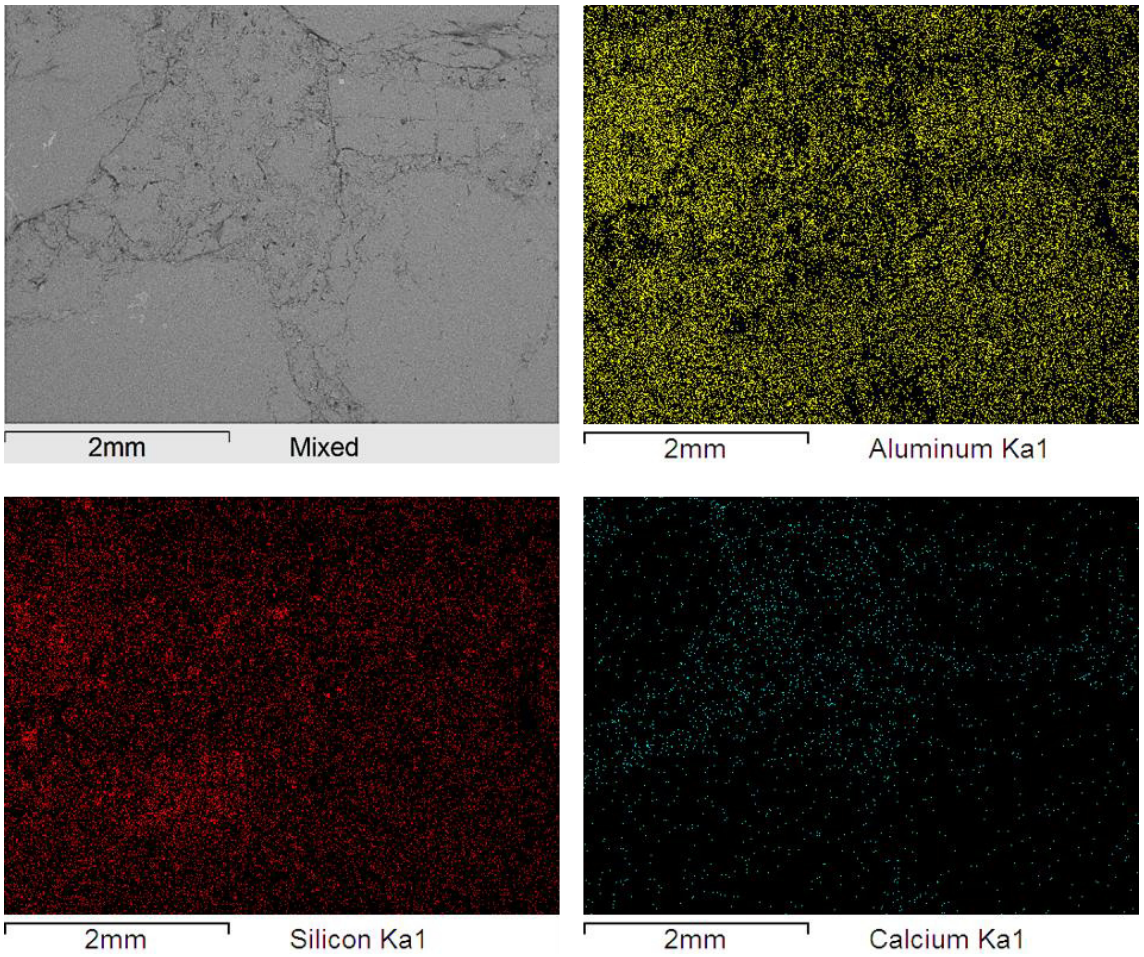
por toda a área analisada, mostrando a homogeneidade na composição. A concentração de Ca é predominante na matriz.

6.7.1.1 A2

Nas análises de DRX foi possível identificar a presença de duas fases cristalinas principais coríndum e andalusita. Utilizando a técnica EDS foi possível identificar que os agregados do concreto A2 são de andaluzita.

A alumina encontrada no ensaio de DRX está dispersa como partículas finas na matriz assim como fases com o elemento cálcio e silício.

Figura - Mapeamento composicional concreto A2.

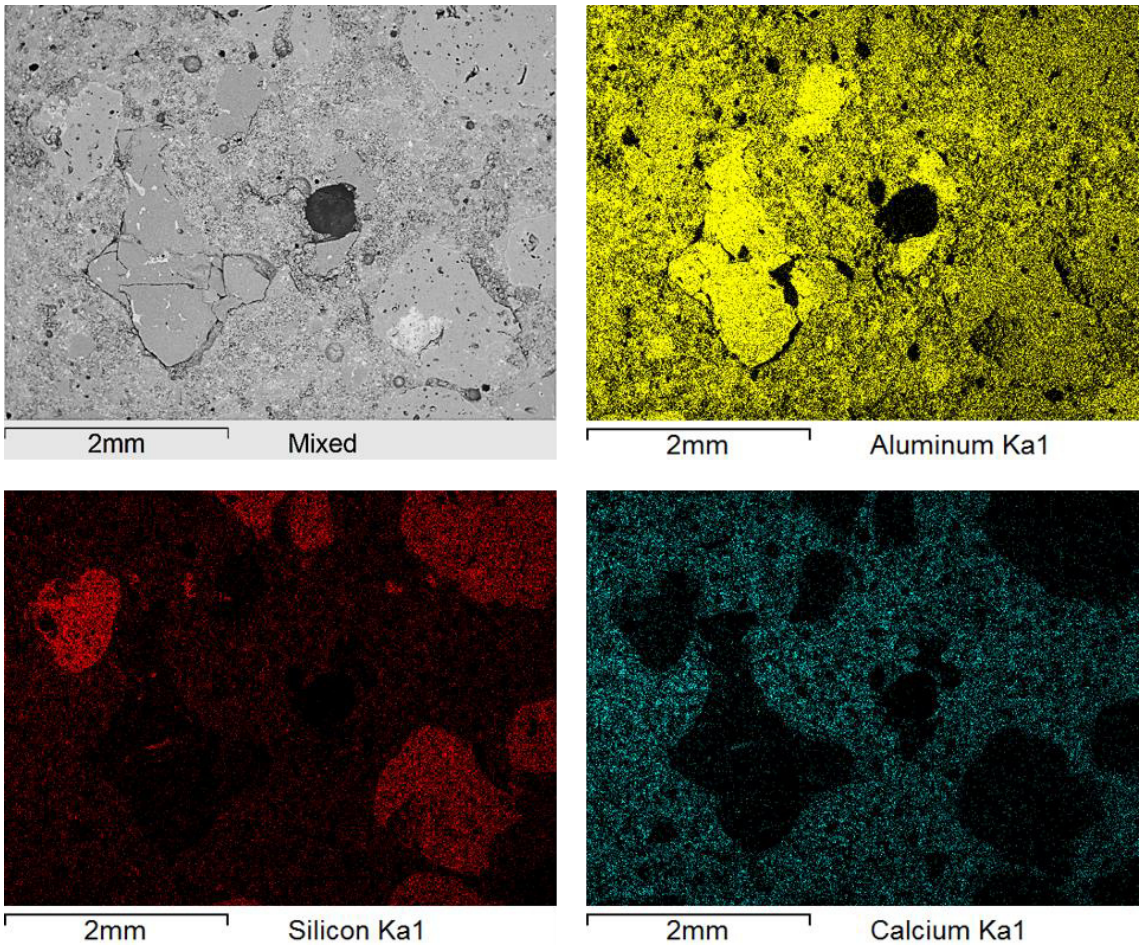


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6.7.1.2 B3

Na imagem da Figura 31 o mapeamento da composição B3 é mostrada. É possível observar que existem duas composições diferentes de agregados, os agregados ricos em alumina e os agregados de alumino-silicatos. Na matriz é possível observar uma clara distribuição de cálcio e de alumino-silicatos.

Figura 31 - Mapeamento composicional concreto B3.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

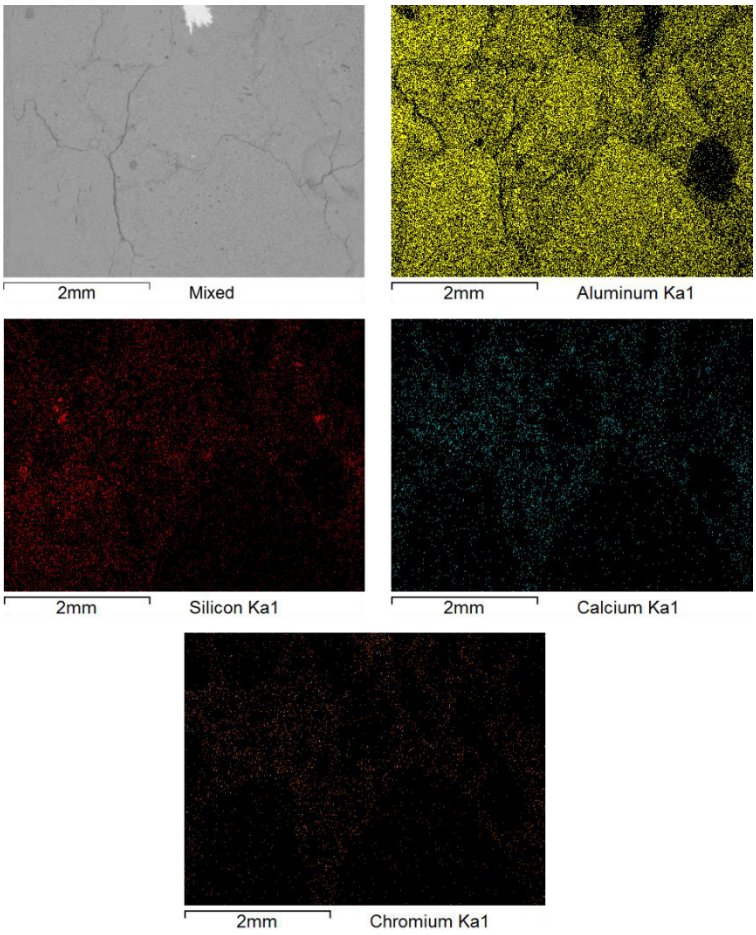
Os agregados com alta concentração de Al são agregados de alumina (coríndon) como foi encontrado na análise de DRX. Os agregados de alumino-silicatos são agregados de mulita, também encontrados pela análise de DRX. A matriz é constituída de elementos Al, Si e Ca, assim como encontrado na análise por DRX.

Os agregados além de terem composições diferentes apresentam diferentes texturas. Os agregados de alumina são densos, já os agregados de mulita têm bastante microporos. Os agregados com porosidade ou defeitos/trincas são importantes para diminuir o módulo de elasticidade e a energia elástica armazenada no material no momento da fratura e para aumentar a resistência ao dano por choque térmico (HASSELMAN, 1963, 1969).

6.7.1.3 B5

A imagem da Figura 32 apresenta o mapeamento da composição do concreto B5. Como mostrado nas análises de FRX e de DRX este concreto além de possuir Al, Si e Ca possui Cr. É possível observar que existem agregados de alumina e de alumino-silicato e os elementos Ca e Cr distribuídos majoritariamente na matriz.

Figura 32 - Mapeamento composicional concreto B5.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

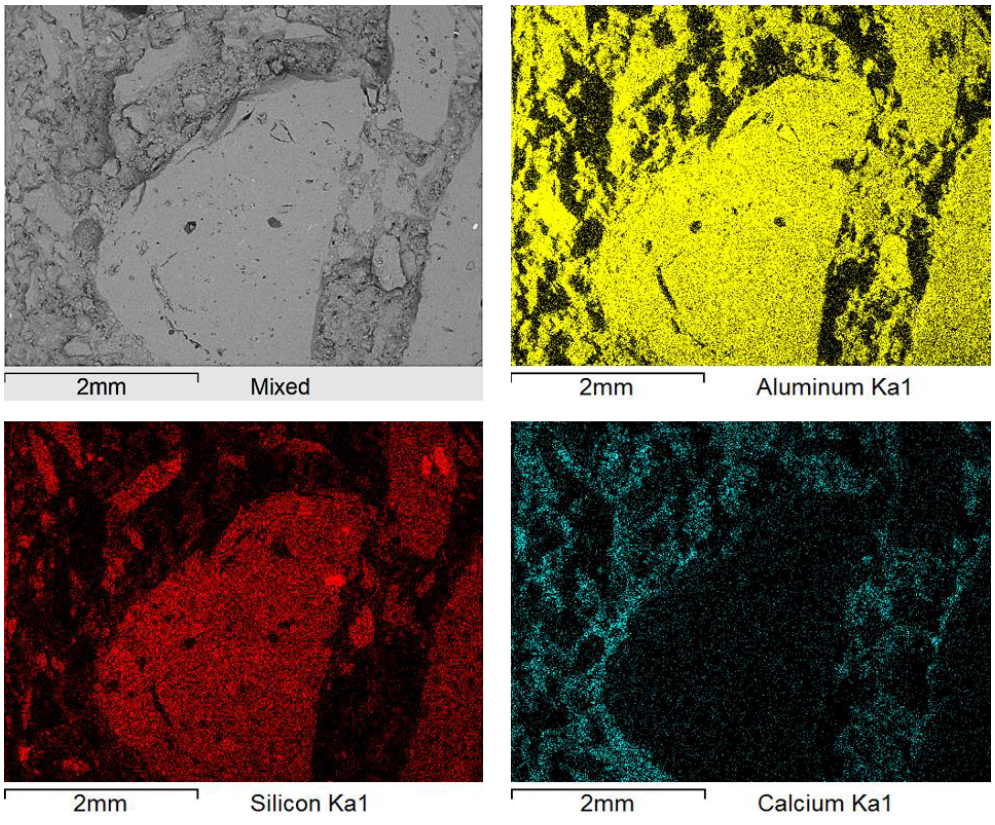
Os dois tipos de agregados encontrados no concreto B5 são de coríndon e mulita assim como foi medido pelo ensaio de DRX. Os agregados de alumina apresentam textura densa, á os agregados de mulita apresentam microporosidade. Como citado anteriormente, os agregados com porosidade diminuem o módulo de elasticidade e a energia elástica armazenada no material e contribuem para a resistência ao dano por choque térmico (HASSELMAN, 1963, 1969).

A matriz do concreto B5 é constituída por Ca, Cr, Al e Si. O Ca, como citado anteriormente, é utilizado para dar forma ao concreto com a adição de água. Já o Cr é adicionado para aumentar a resistência a corrosão por escória.

6.7.1.4 D1

A imagem da Figura 33 apresenta o mapeamento composicional do concreto D1. É possível observar que os agregados são de alumino-silicatos e o Ca está disposto majoritariamente na matriz.

Figura 33 - Mapeamento composicional concreto D1.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Agregados do concreto D1 são alumino-silicatos de mulita e silimanita. Essas fases foram as majoritárias na quantificação por refinamento Rietveld, mostrando a correlação entre os ensaios de DRX, FRX e MEV-EDS. É possível observar que os agregados possuem microporos. Como mencionado anteriormente, as microporosidades dos agregados ajuda na resistência ao dano por choque térmico, diminui o módulo de elasticidade e a energia elástica armazenada (HASSELMAN, 1963, 1969).

Já a matriz do concreto D1 é composta de aluminato de cálcio e partículas finas de alumina e alumino-silicatos fases também encontradas nos ensaios de DRX. As fases encontradas nos DRXs são características dos concretos tratados por volta 1100°C (LEE, 2001).

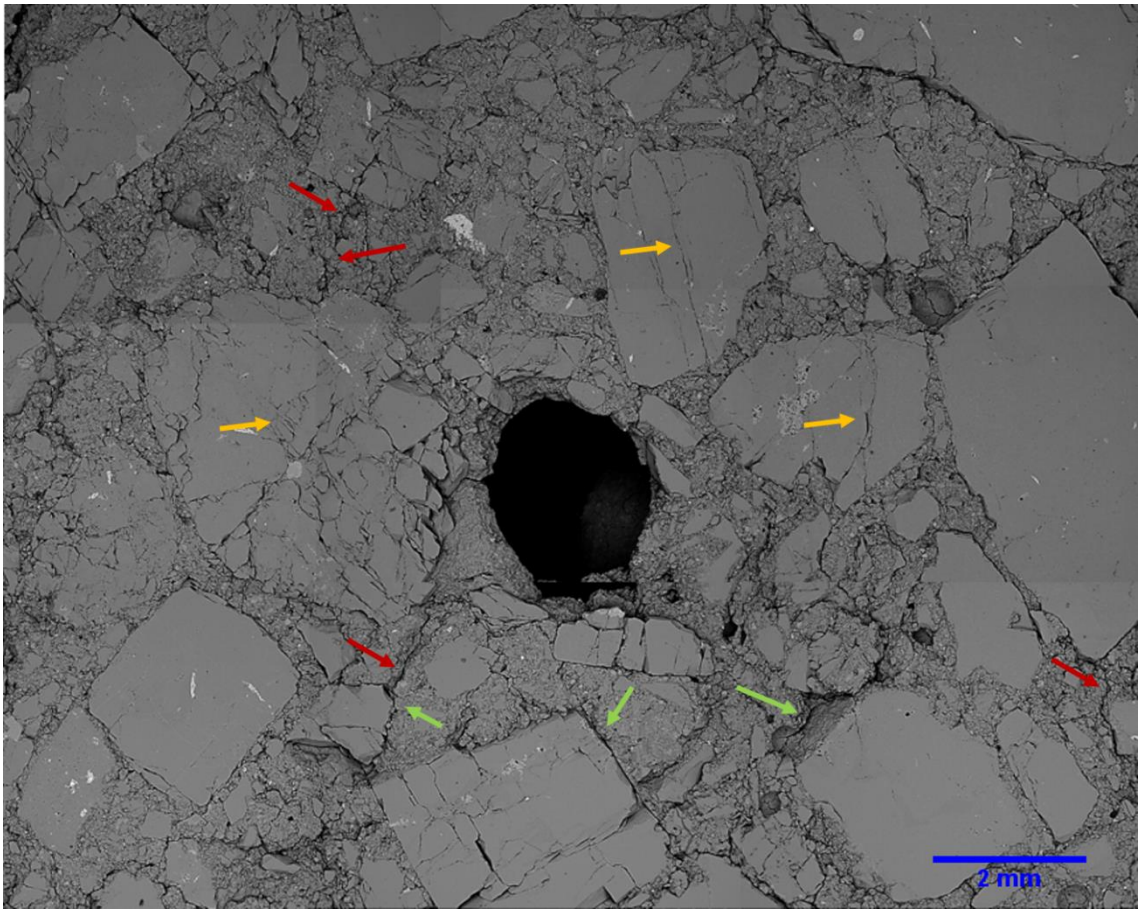
6.7.2 Panorâmica

Nesta seção são apresentadas montagens de várias imagens de MEV mostrando a microestrutura e a textura dos concretos refratários primeiramente sem sofrerem choque térmico (CT0) e posteriormente após cinco choques térmicos (CT5). Um total de 9 imagens por amostra foram agrupadas. As ampliações variaram de 30 vezes para os concretos D1, B3, A2 e 40 vezes para B5.

6.7.2.1 A2

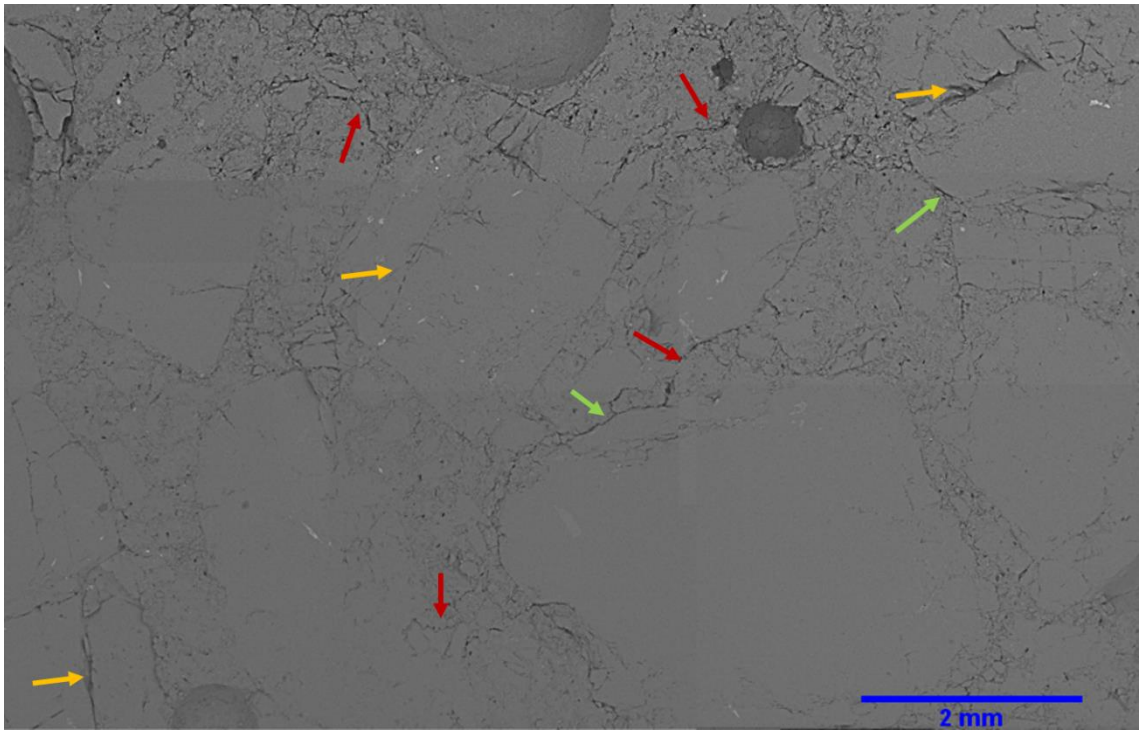
As imagens das Figura 34 e 35 apresentam as visões panorâmicas do concreto A2 sem nenhum choque térmico (CT0) e após cinco choques térmicos (CT5). É possível observar que existem trincas visíveis (setas vermelhas) antes e após os choques térmicos. É possível observar trincas nos agregados antes do choque térmico (setas amarelas).

Figura 34 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto A2 sem sofrer choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta verde – espaçamento entre agregado e matriz.
Seta amarela – trinca no agregado.

Figura 35 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto A2 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta verde – espaçamento entre agregado e matriz.
Seta amarela – trinca no agregado.

A microestrutura do concreto A2 é grosseira, ou seja, com agregados grandes e com a matriz composta por partículas menores e outras bem finas. A microestrutura mais grosseira do refratário contribui na diminuição do módulo de elasticidade, MOR e contribui com o aumento da resistência ao dano por choque térmico (GUPTA, 1972; HASSELMAN, 1969; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012; TOMASZEWSKI, 1992).

É possível observar que as trincas presentes antes e após os choques térmicos percorrem a matriz e aparentemente não trincam os agregados. Essa característica mostra a importância dos agregados grandes e de um grande número de agregados dispersos na matriz para dificultar a propagação das trincas (GUPTA, 1972; HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

As setas amarelas nos agregados mostram trincas. Essas trincas aparentemente já existem nos agregados e ajudam na diminuição da energia elástica armazenada no momento da fratura o que aumenta a resistência ao dano por choque térmico porém enfraquece o material mecanicamente como pode ser observado nos ensaios mecânicos pós choque térmico (HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974).

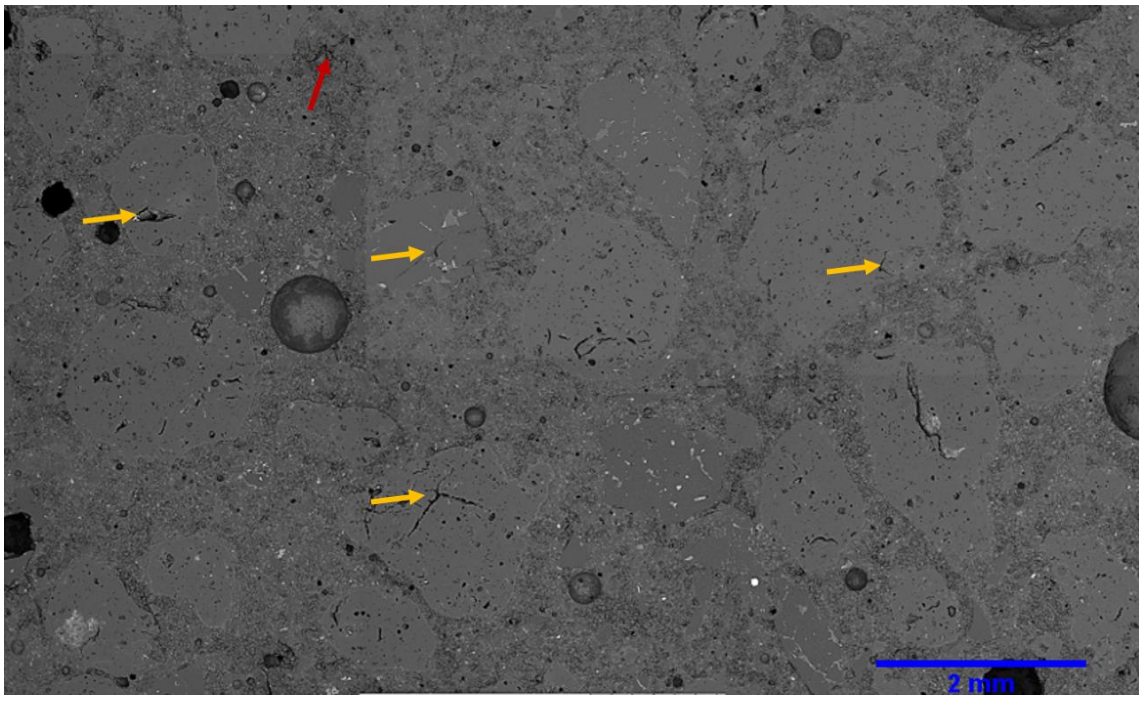
As setas vermelhas indicam trincas na matriz. As trincas foram identificadas com pouca ampliação e aparentemente contornam os agregados e não os fraturam. Essa característica mostra a dificuldade das trincas de se propagarem e fraturarem o material.

As setas amarelas indicam pequenos vãos entre os agregados e a matriz ocasionados por diferentes coeficientes de expansão.

6.7.2.2 B3

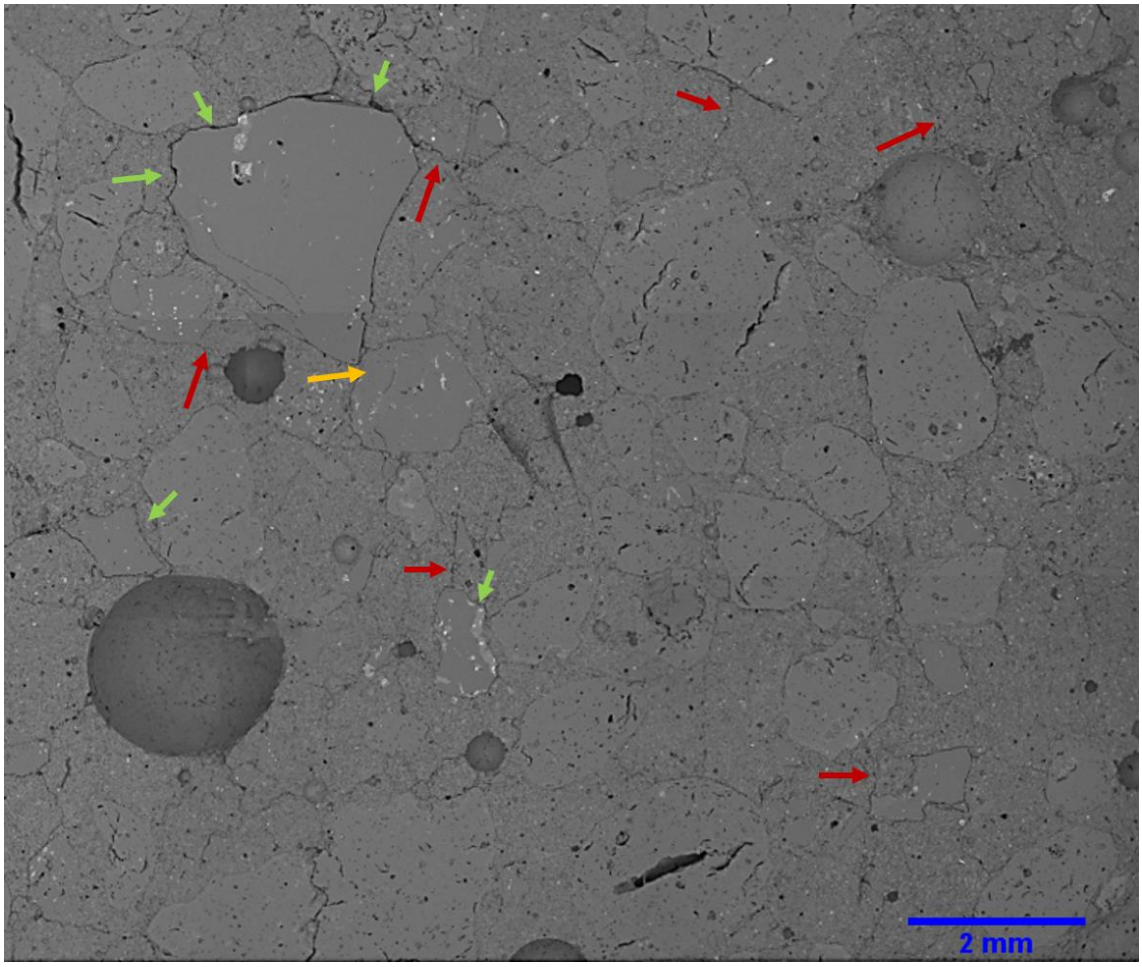
As imagens das Figuras 36 e 37 apresentam as visões panorâmicas do concreto B3 sem nenhum choque térmico (CT0) e após cinco choques térmicos (CT5). É possível observar que existem trincas visíveis antes e após os choques térmicos. É possível observar trincas nos agregados antes do choque térmico indicadas pelas setas vermelhas.

Figura 36 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B3 sem sofrer choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta amarela – trinca no agregado.

Figura 37 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B3 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta verde – espaçamento entre agregado e matriz.
Seta amarela – trinca no agregado.

A textura do concreto B3 é densa quando comparada aos concretos A2 e D1. A textura mais densa do concreto B3 contribui para uma estrutura mais coesa da microestrutura, maior MOR e módulo de elasticidade, porém isso pode restringir a presença de trincas longas e aumentar a energia elástica armazenada no material no momento que uma trinca é iniciada e se propaga no material e, portanto, diminui a resistência ao dano por choque térmico.

É possível observar que as trincas presentes antes e após os choques térmicos percorrem a matriz e aparentemente não trincam os agregados. Essa característica mostra a importância dos agregados grandes e de um grande número de agregados dispersos na matriz para dificultar a propagação das trincas (GUPTA, 1972; HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

Aparentemente os agregados de alumina, com coeficiente de expansão maior que os agregados de mulita, são parte da razão das trincas nos concretos B3 como pode ser observado na Figura 37 acima B3_CT5 e não na Figura 36 B3_CT0. As setas em verde indicam espaços oriundos das distâncias entre os agregados e a matriz. Este fenômeno é causado provavelmente devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica.

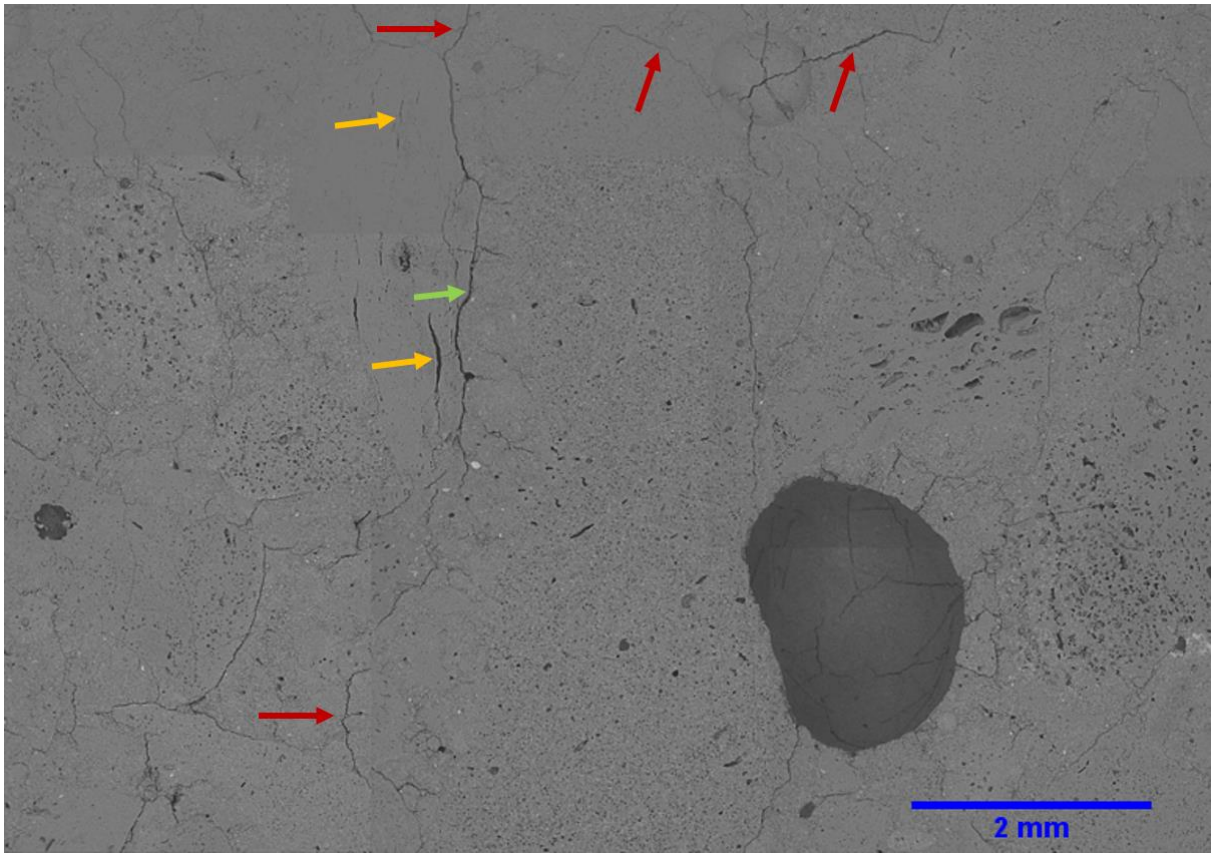
As setas amarelas nos agregados indicam a presença de trinca nos agregados. As trincas nos agregados diminuem a energia elástica armazenada no momento da trinca e aumenta a resistência ao dano por choque térmico (HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974).

As trincas, identificadas nas setas vermelhas, estão presentes na matriz. Aparentemente as trincas propagaram pela matriz durante os ciclos térmicos diminuindo a resistência mecânica do material.

6.7.2.3 B5

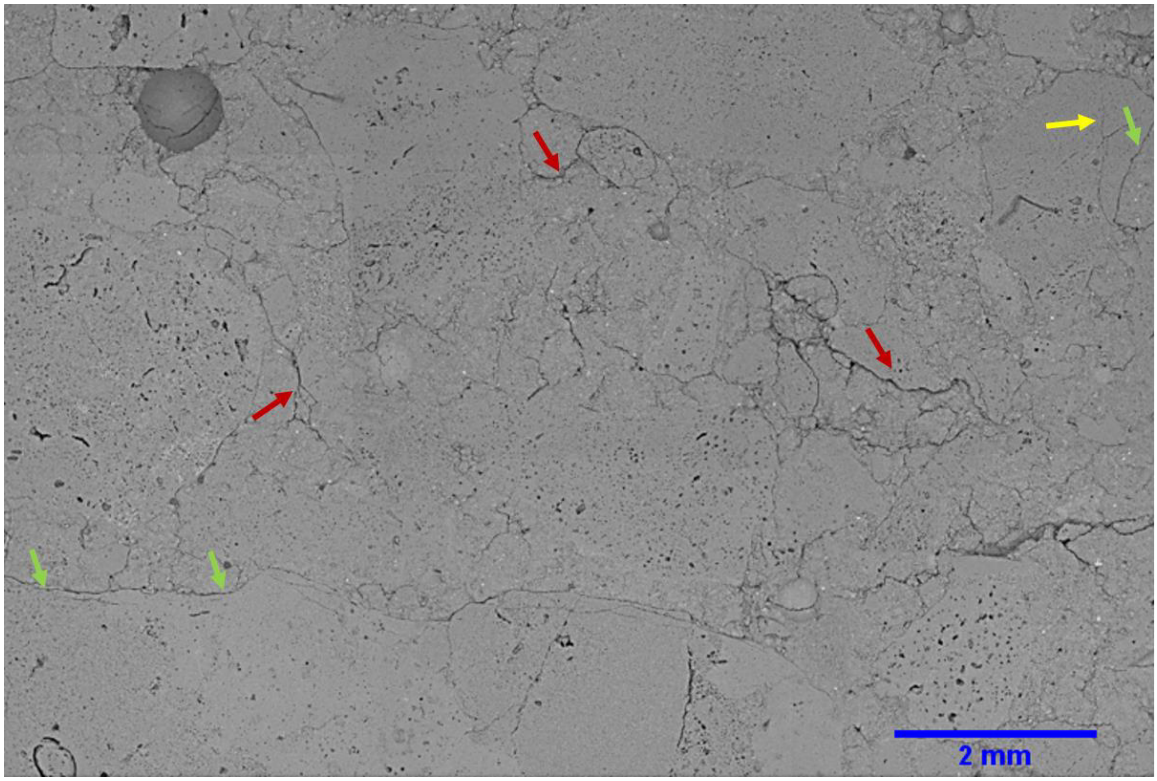
As imagens das Figura 38 e 39 apresentam as visões panorâmicas do concreto B5 sem nenhum choque térmico (CT0) e após cinco choques térmicos (CT5). É possível observar que existem trincas visíveis antes e após os choques térmicos. É possível observar trincas nos agregados antes do choque térmico indicadas pelas setas amarelas.

Figura 38 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B5 sem sofrer choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta verde – espaçamento entre agregado e matriz.
Seta amarela – trinca no agregado.

Figura 39 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto B5 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta vermelha – trinca na matriz
Seta verde – espaçamento entre agregado e matriz.
Seta amarela – trinca no agregado.

A textura do concreto B5 é a mais coesa dos concretos analisados, correlacionando com o alto MEA e com os valores altos de MOR e módulo de elasticidade. A composição do concreto B5 mostra-se bastante homogênea, o que corresponde com a alta concentração de alumina e da fase cristalina coríndon identificadas nos ensaios de FRX e DRX respectivamente.

A matriz é composta majoritariamente por partículas bem finas, criando um concreto bastante coeso. A textura mais coesa do concreto B5 contribui para uma estrutura mais contínua da microestrutura, que é bastante importante quanto a resistência a corrosão e a resistência ao choque térmico ou nucleação de trincas, porém isso pode restringir a presença de trincas longas e aumentar a energia elástica armazenada no momento da iniciação e propagação de trincas e, portanto, diminuir a resistência ao dano por choque térmico (HASSELMAN, 1969; KINGERY, 1955; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974).

É possível observar que as trincas presentes antes e após os choques térmicos percorrem a matriz e aparentemente não trincam os agregados. Essas trincas são indicadas

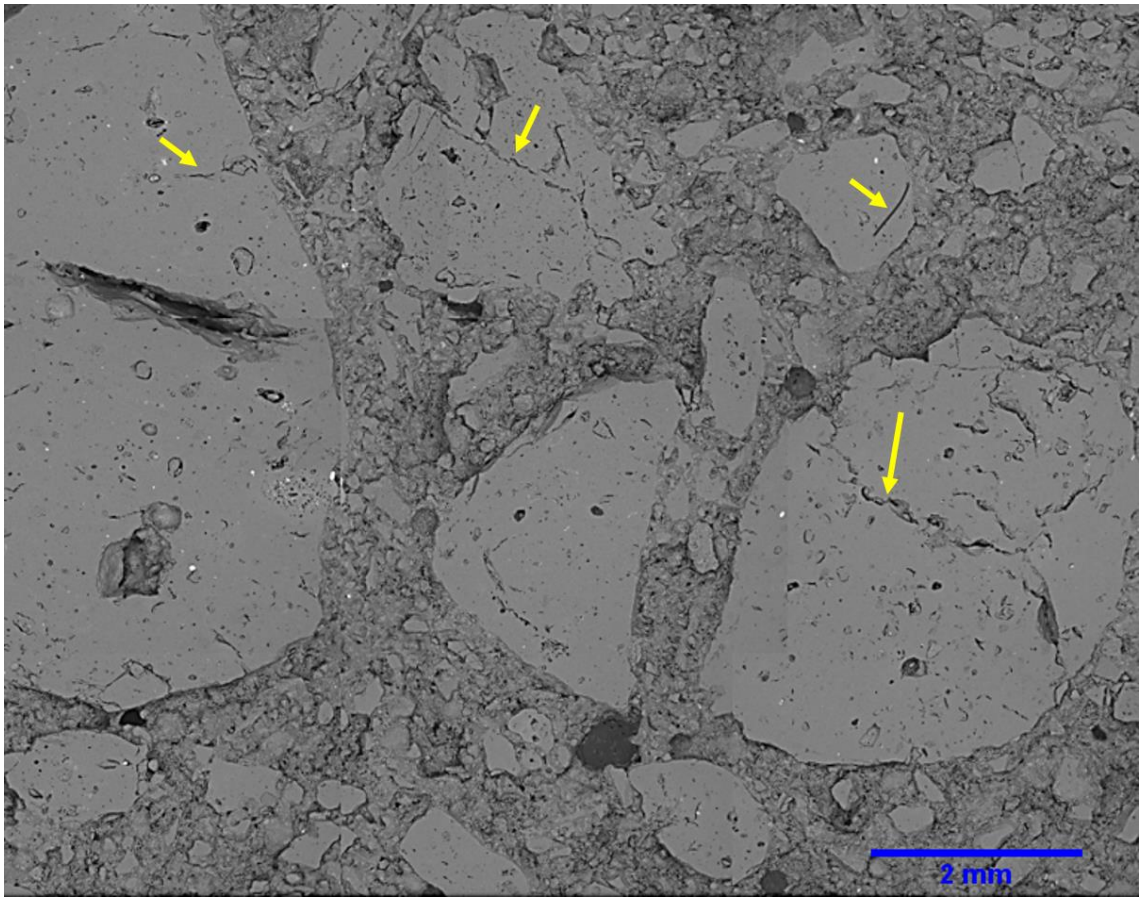
pelas setas vermelhas. Essa característica mostra a importância dos agregados grandes e de um grande número de agregados dispersos na matriz para dificultar a propagação das trincas (GUPTA, 1972; HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

O alto número de agregados e o tamanho bastante grande dos agregados dificultam bastante a propagação da trinca. Além disso o concreto B5 tem uma composição bastante grande de alumina que é um material mais resistente que os aluminosilicatos quanto a solicitações mecânicas. O alto teor de alumina e a alta coesão da composição B5 são razões pelas quais está composição apresenta valores altos de MOR, módulo de elasticidade e condutividade térmica.

6.7.2.4 D1

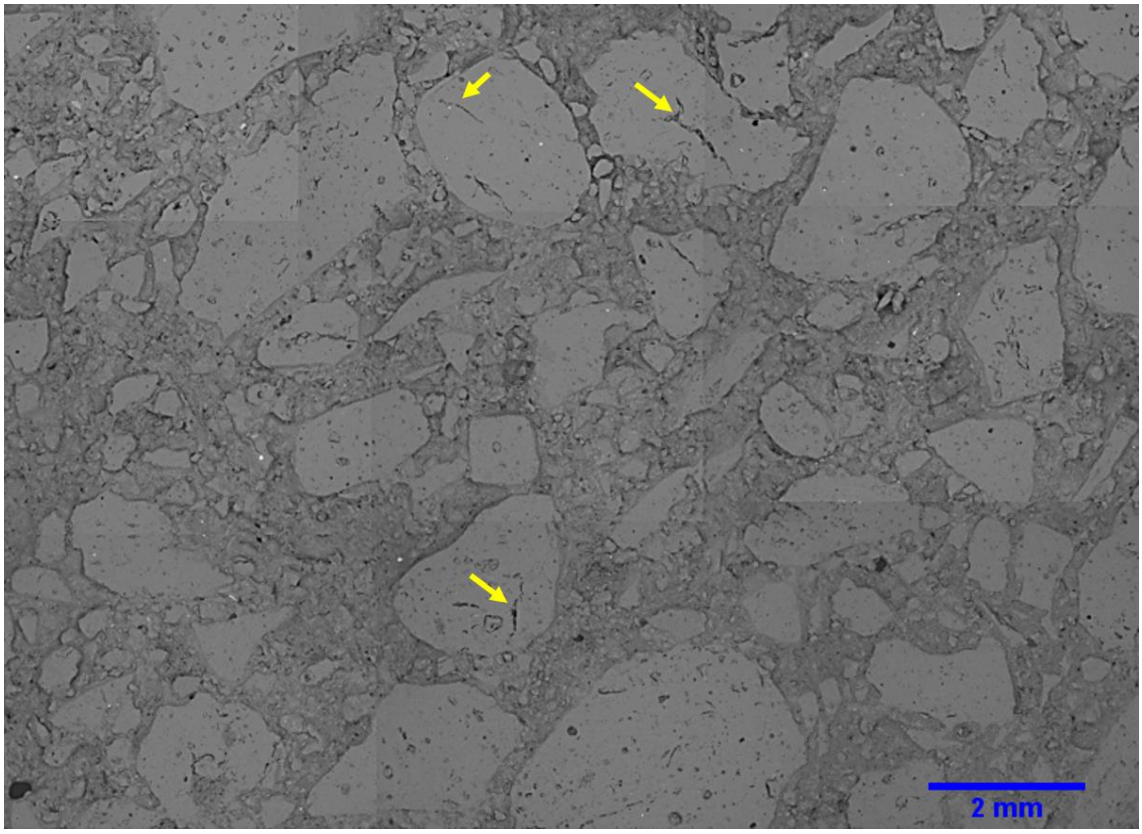
As imagens das Figuras 40 e 41 apresentam as visões panorâmicas do concreto D1 sem nenhum choque térmico (CT0) e após cinco choques térmicos (CT5). Não é possível observar trincas antes e após os choques térmicos utilizando uma aproximação de 30 vezes. É preciso utilizar uma ampliação maior para observar as trincas na matriz. É possível observar trincas nos agregados antes do choque térmico que são indicados pelas setas amarelas.

Figura 40 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto D1 sem sofrer choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta amarela – trinca no agregado.

Figura 41 - Vista panorâmica da microestrutura do concreto D1 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.
Nota:
Seta amarela – trinca no agregado.

A textura do concreto D1 é bastante grosseira quando comparada aos outros concretos. Os agregados possuem pequenos microporos e a matriz possui partículas bastante finas e várias partículas heterogêneas de tamanhos distintos, o que aumenta a textura grosseira do refratário diminuindo o MOR, módulo de elasticidade e a energia elástica armazenada no material. A textura mais grosseira do concreto D1 contribui para uma estrutura com menos continua da microestrutura aumentando a resistência ao dano por choque térmico, mas diminuindo a resistência ao choque térmico (GUPTA, 1972; HASSELMAN, 1969; LARSON; COPPOLA; HASSELMAN, 1974; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012; WANG; SINGH, 1994).

Não é possível identificar trincas na matriz como nos outros agregados, possivelmente pela característica grosseira do concreto e principalmente da matriz. As trincas dos agregados não parecem propagar com a ciclagem térmica e não foi possível identificar espaços devidos aos diferentes coeficientes de expansão térmico do material.

A heterogeneidade, tamanho e distribuição dos agregados parece contribuir para resistência ao crescimento das trincas. Isto ocorre, pois estas características grosseiras da microestrura ajudam a diminuir a energia elástica armazenada no material que é liberada no memento da fratura e consequentemente diminui o tamanho e a propagação das trincas quando o material recebe um choque térmico.

6.7.3 Trincas

Nesta seção são apresentadas micrografias de regiões gerais dos concretos e uma ampliação é feita na região mostrada para que observar as trincas e a microestrutura com mais detalhes. A microestrutura e a textura dos concretos refratários foram analisadas primeiramente sem sofrerem choque térmico (CT0) e posteriormente após cinco choques térmicos (CT5).

6.7.3.1 A2

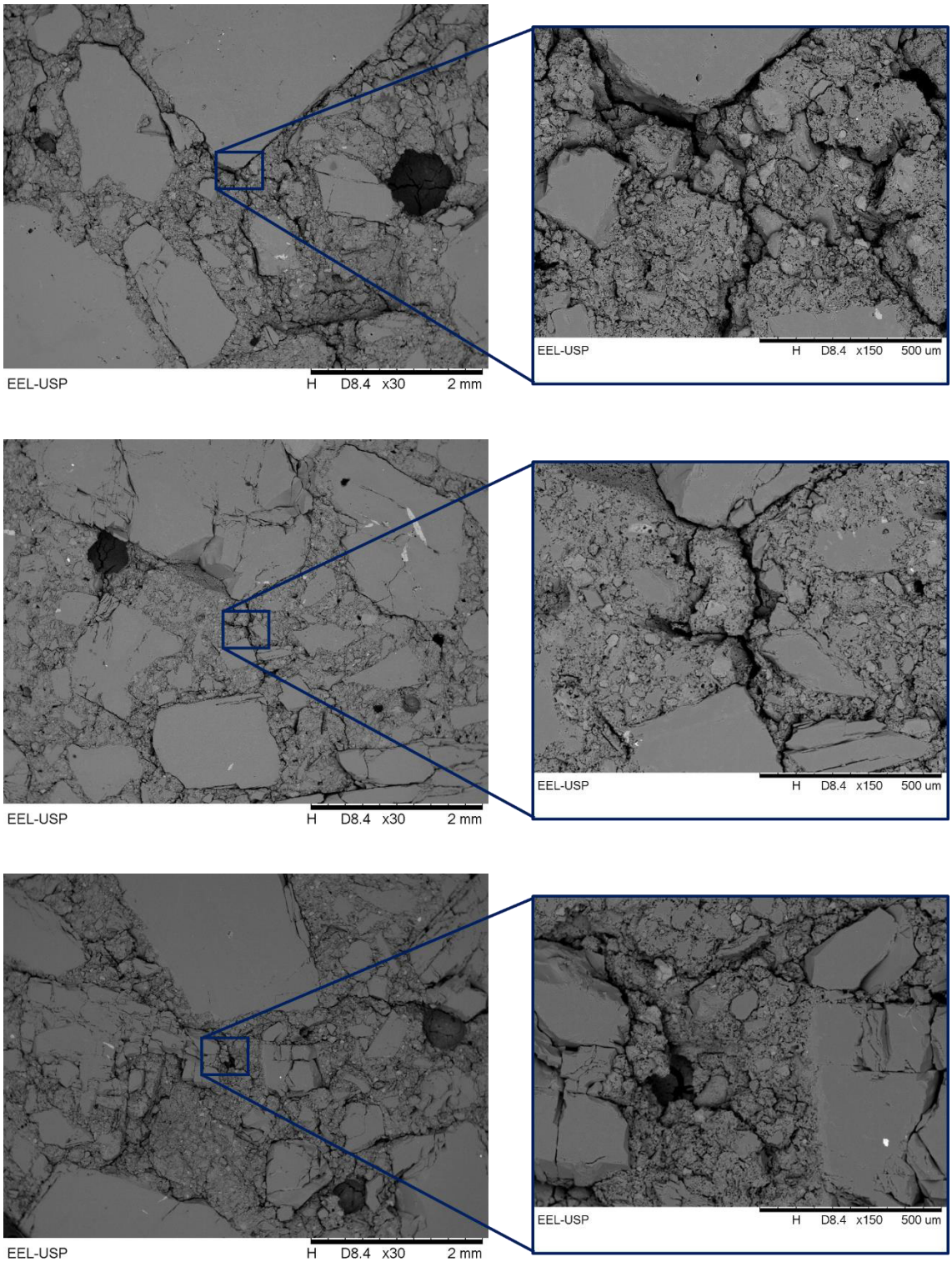
Nas imagens das Figuras 42 e 43 as trincas do concreto A2 é possível observar os agregados de andaluzita e a matriz grosseira mais de perto. Aparentemente durante o processo de aquecimento já existe o desprendimento da matriz do agregado.

As trincas se propagam pela matriz e são bloqueadas pelos agregados, mostrando a importância do tamanho e da distribuição dos agregados pela matriz para garantir valores satisfatórios de resistência a propagação de trincas.

A matriz do concreto A2 é grosseira e as ampliações ajudam a identificar pequenas partículas de tamanhos e formatos distintos distribuídos pela matriz. A descontinuidade da microestrutura da matriz ajuda a aumentar a resistência ao dano por choque térmico, pois a energia elástica armazenada no momento da fratura é menor.

CT0

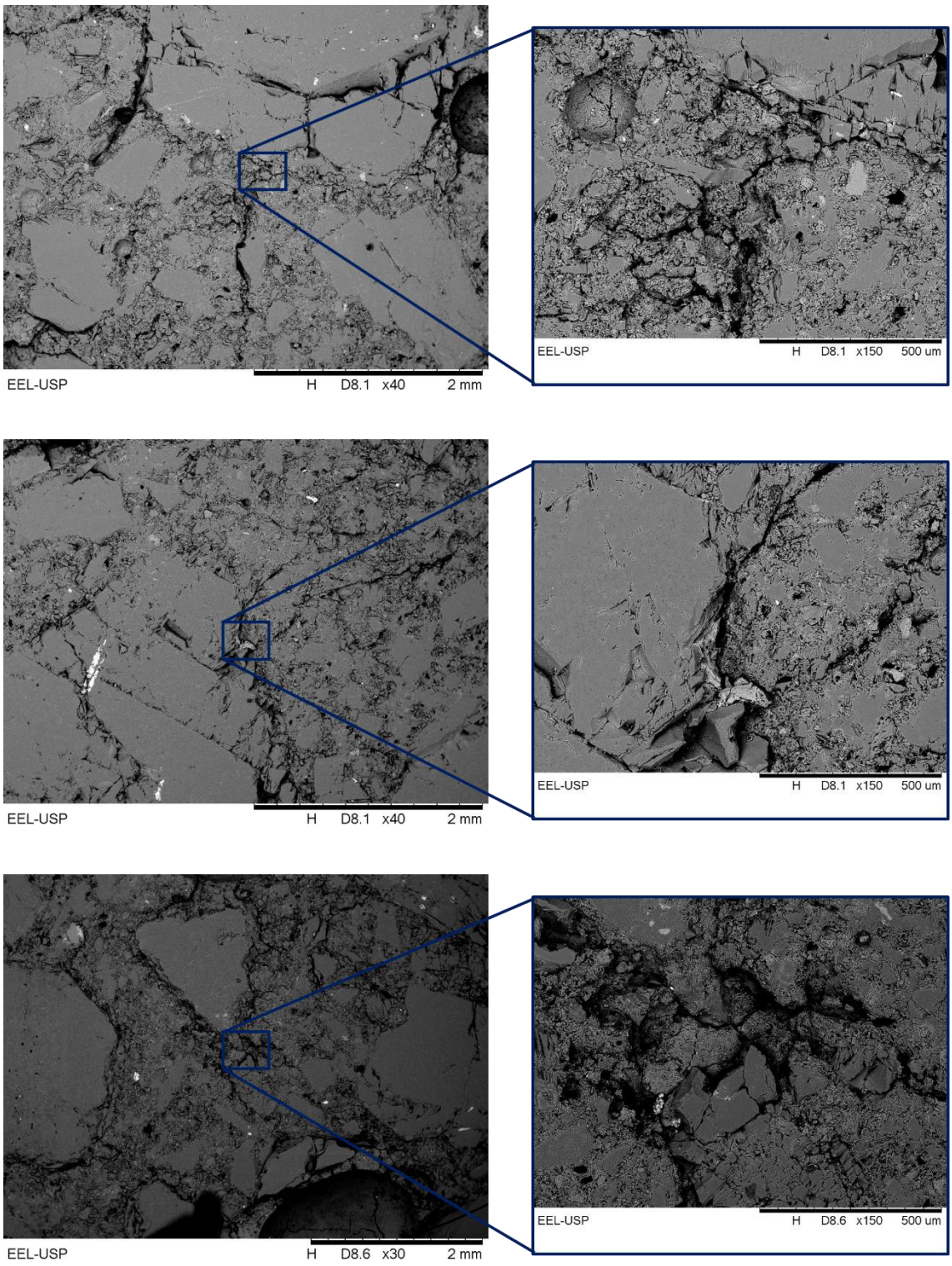
Figura 42 - Trincas A2 sem choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

CT5

Figura 43 - Trincas A2 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

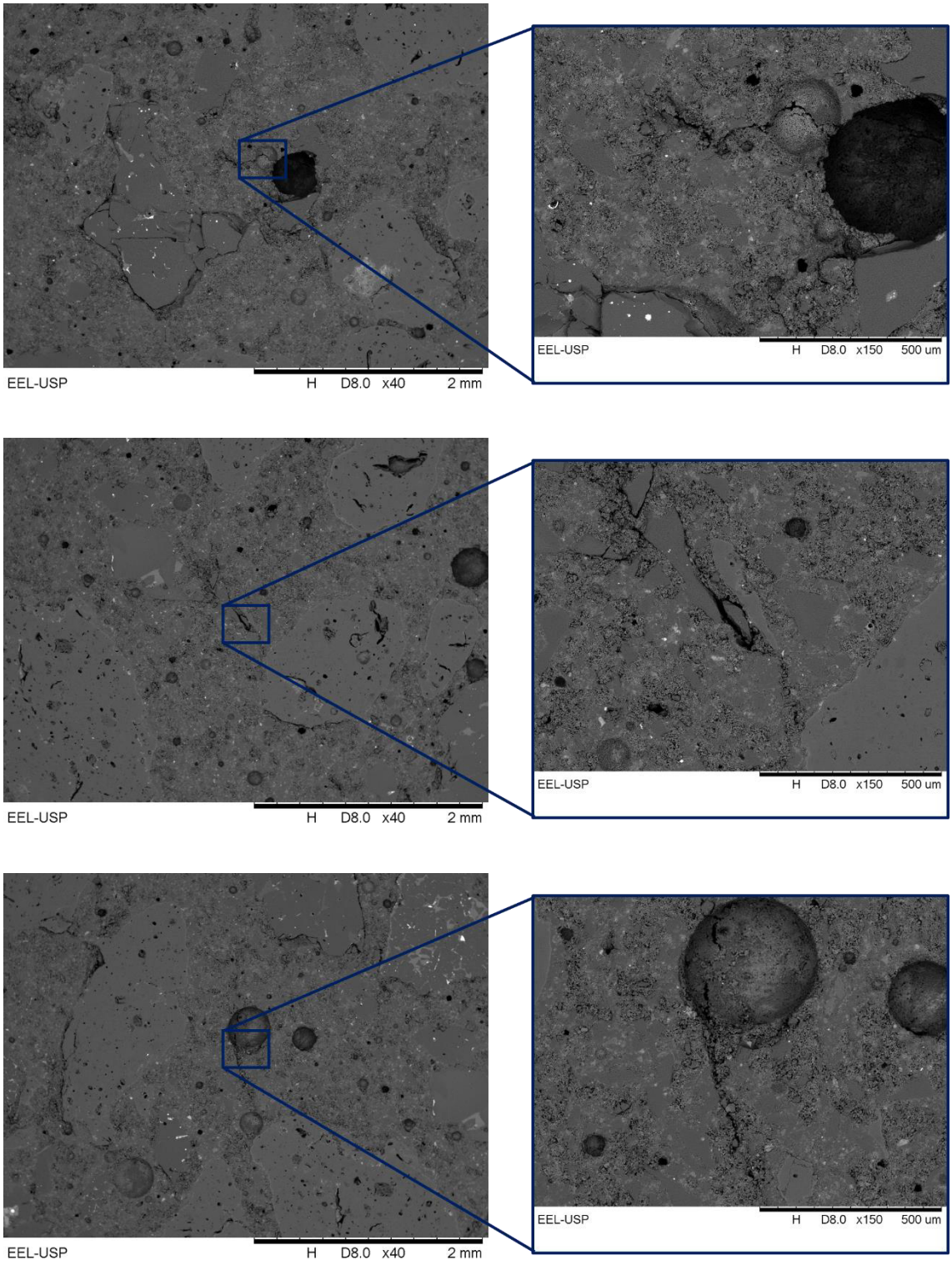
6.7.3.2 B3

Nas imagens das Figuras 44 e 45 das trincas do concreto B3 é possível observar os agregados de coríndon, os agregados de mulita e a matriz coesa mais de perto. Não é possível ver o desprendimento da matriz do agregado durante o aquecimento. Porém após cinco ciclos térmicos é possível identificar desprendimento da matriz e dos agregados de coríndon.

As trincas se propagam pela matriz e são bloqueadas pelos agregados, mostrando a importância do tamanho e da distribuição dos agregados pela matriz para garantir valores satisfatórios de resistência a propagação de trincas. Os agregados de alumina parecem contribuir com a iniciação das trincas após a ciclagem térmica, provavelmente por conta do alto coeficiente de expansão térmico.

As trincas já presentes nos agregados parecem não ter sido alteradas após os ciclos térmicos. Porém trincas e espaçamento entre agregados de coríndon e a matriz foram observados.

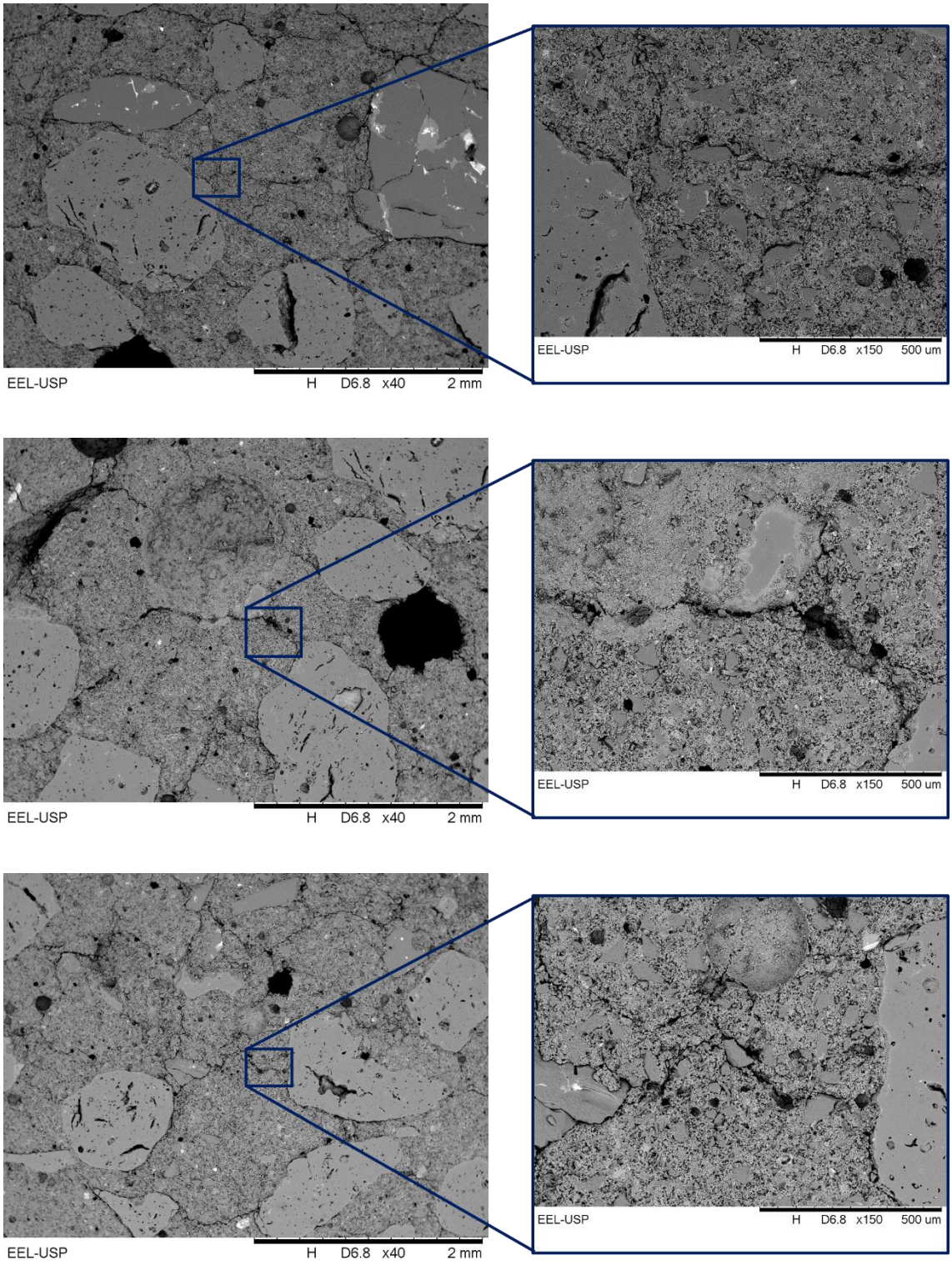
Figura 44 - Trincas B3 sem choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

CT5

Figura 45 - Trincas B3 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6.7.3.3 B5

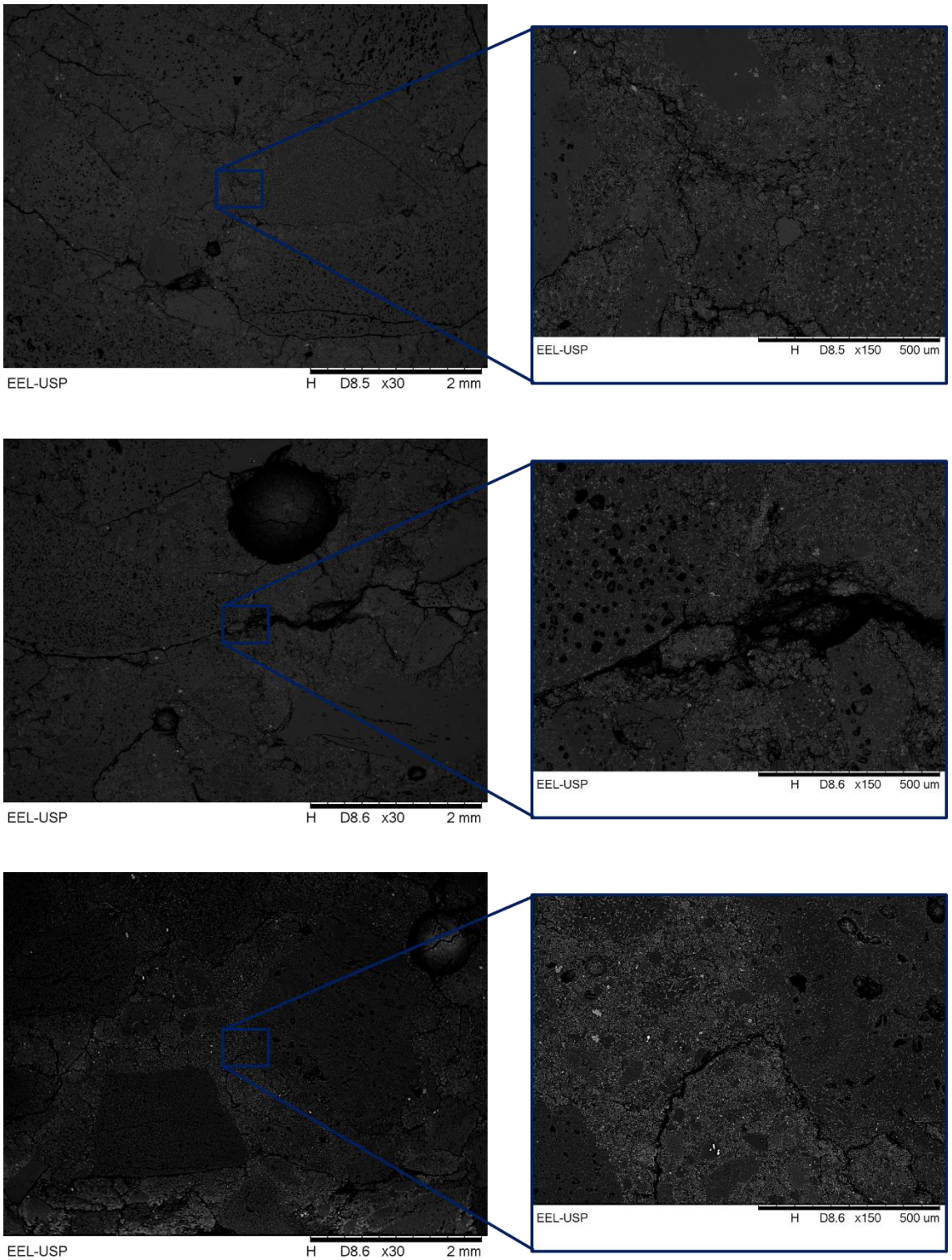
Nas imagens das Figuras 46 e 47 das trincas do concreto B5 é possível observar os agregados de alumina e os agregados mais porosos de mulita além da matriz coesa/continua mais de perto. Não é possível observar desprendimento do agregado da matriz durante o processo de aquecimento e sinterização. É possível observar trincas já na após a sinterização do concreto.

As trincas se propagam pela matriz e são bloqueadas pelos agregados, mostrando a importância do tamanho e da distribuição dos agregados pela matriz para garantir valores satisfatórios de resistência a propagação de trincas. A grande quantidade de agregados faz com que as trincas sejam bastante pequenas, já que elas são iniciadas e então encontram um obstáculo já no início da propagação.

As trincas já presentes nos agregados parecem não ter sido alteradas após os ciclos térmicos. A matriz do concreto B5 é bastante contínua e composta de partículas finas e uniformes quando comparadas aos concretos A2 e D1, uma razão para os altos valores de MOR e de módulo de elasticidade do concreto B5.

CT0

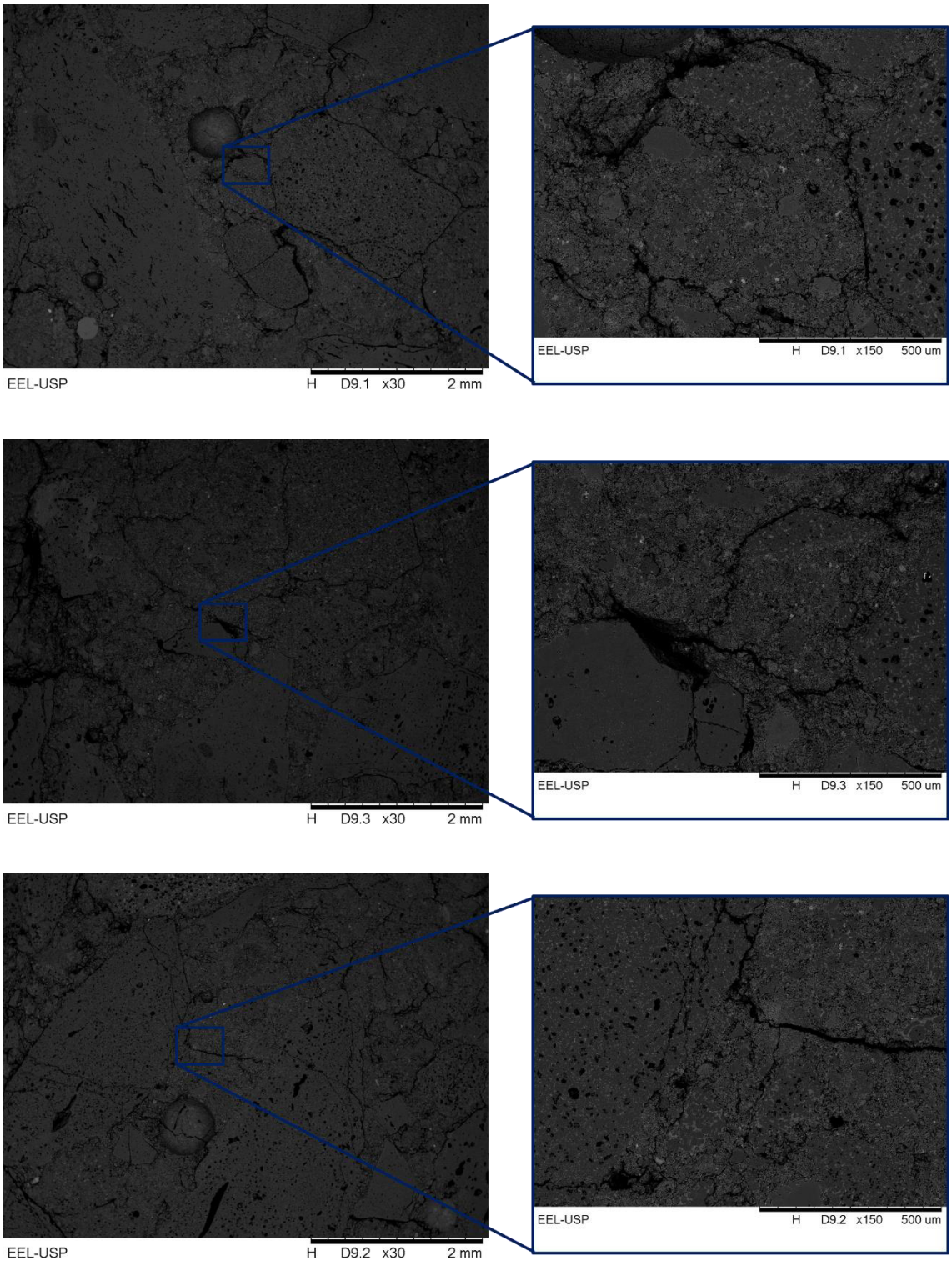
Figura 46 - Trincas B5 sem choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

CT5

Figura 47 - Trincas B5 após 5 choques térmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6.7.3.4 D1

Nas imagens das Figuras 48 e 49 do concreto D1 é difícil encontrar trincas pela matriz. É possível, porém observar a microestrutura mais de perto, com ampliações próximas as 100 vezes. Os agregados com microporos e trincas já após a sinterização do concreto à 1100°C.

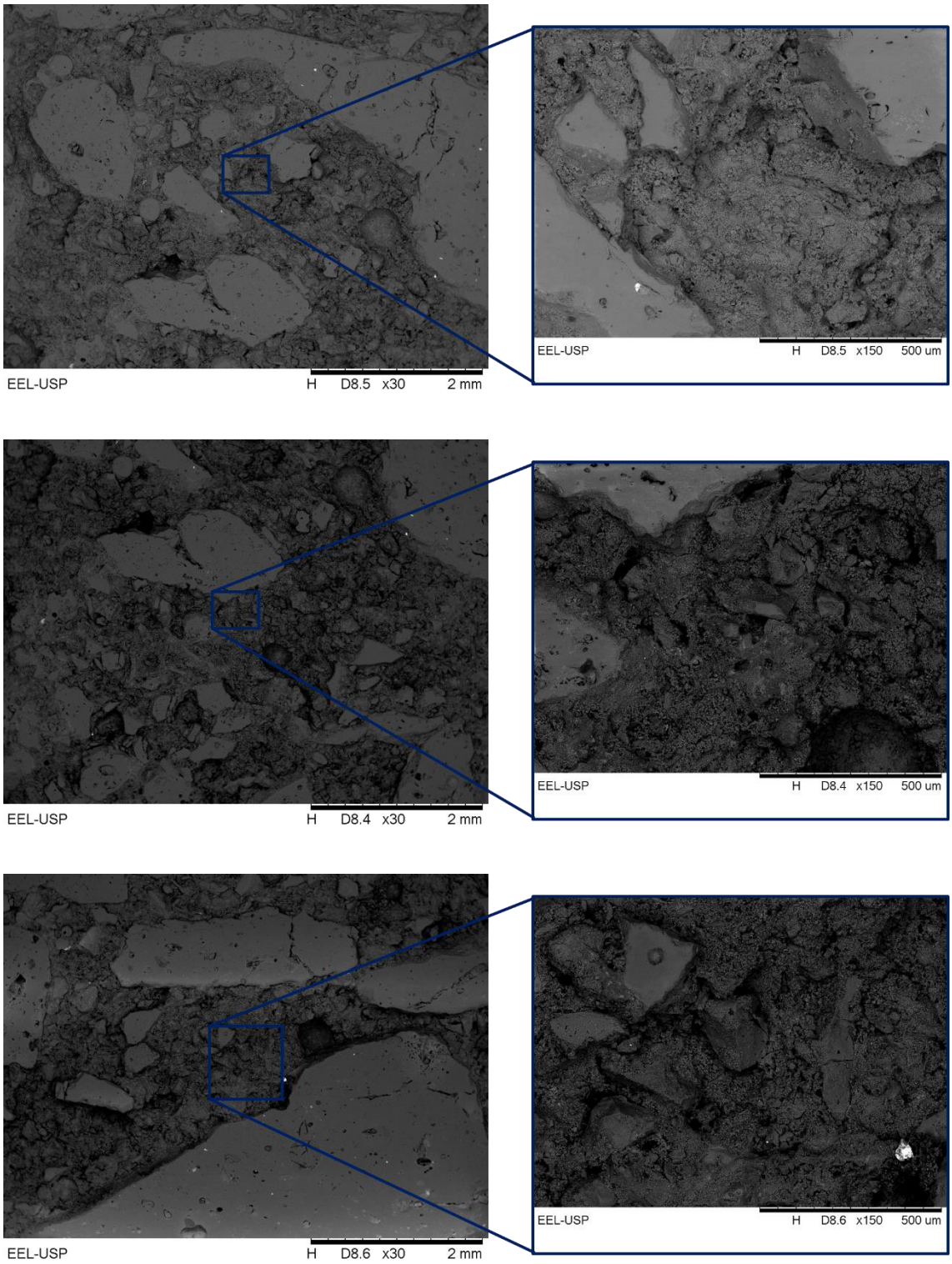
A matriz do concreto D1 é bastante grosseira e bastante descontínua o que dificulta encontrar trincas ocasionadas depois dos ciclos térmicos. É possível observar os diferentes tamanhos de partículas e de formatos na matriz do concreto assim como no concreto A2. Essa estrutura grosseira aliada aos agregados com microporosidade fazem da microestrutura deste concreto bastante interessante para a resistência ao dano por choque térmico, pois a energia elástica armazenada no material e liberada no momento da nucleação da trinca por choque térmico é pequena. Além disso, como existem várias descontinuidades no material, no momento da liberação da energia armazenada várias partes do material liberam energia, fazendo com que o concreto como um todo tenha uma perda de resistência mecânica, porém mantenha a integridade física. Essa característica faz com que o concreto possa continuar em uso sem danos ao processo onde ele está sendo aplicado mesmo após receber vários intensos choques térmicos.

As trincas já presentes nos agregados parecem não ter sido alteradas após os ciclos térmicos.

É possível observar que os concretos B5 e D1 possuem características diferentes para resistência ao dano por choque térmico. O concreto B5 possui uma continuidade maior da microestrutura, fases cristalinas com maior resistência mecânica (fatores que aumentam a energia elástica armazenada no momento da fratura) e agregados grandes distribuídos pela matriz. Já o concreto D1 possui microestrutura grosseira e descontínua, fases cristalinas com menor resistência mecânica e com microporos. A microestrutura do concreto B5 parece focar na resistência a propagação da trinca. Já o concreto D1 parece focar na diminuição da energia elástica armazenada no momento da fratura evitando que a trinca se propague.

CT0

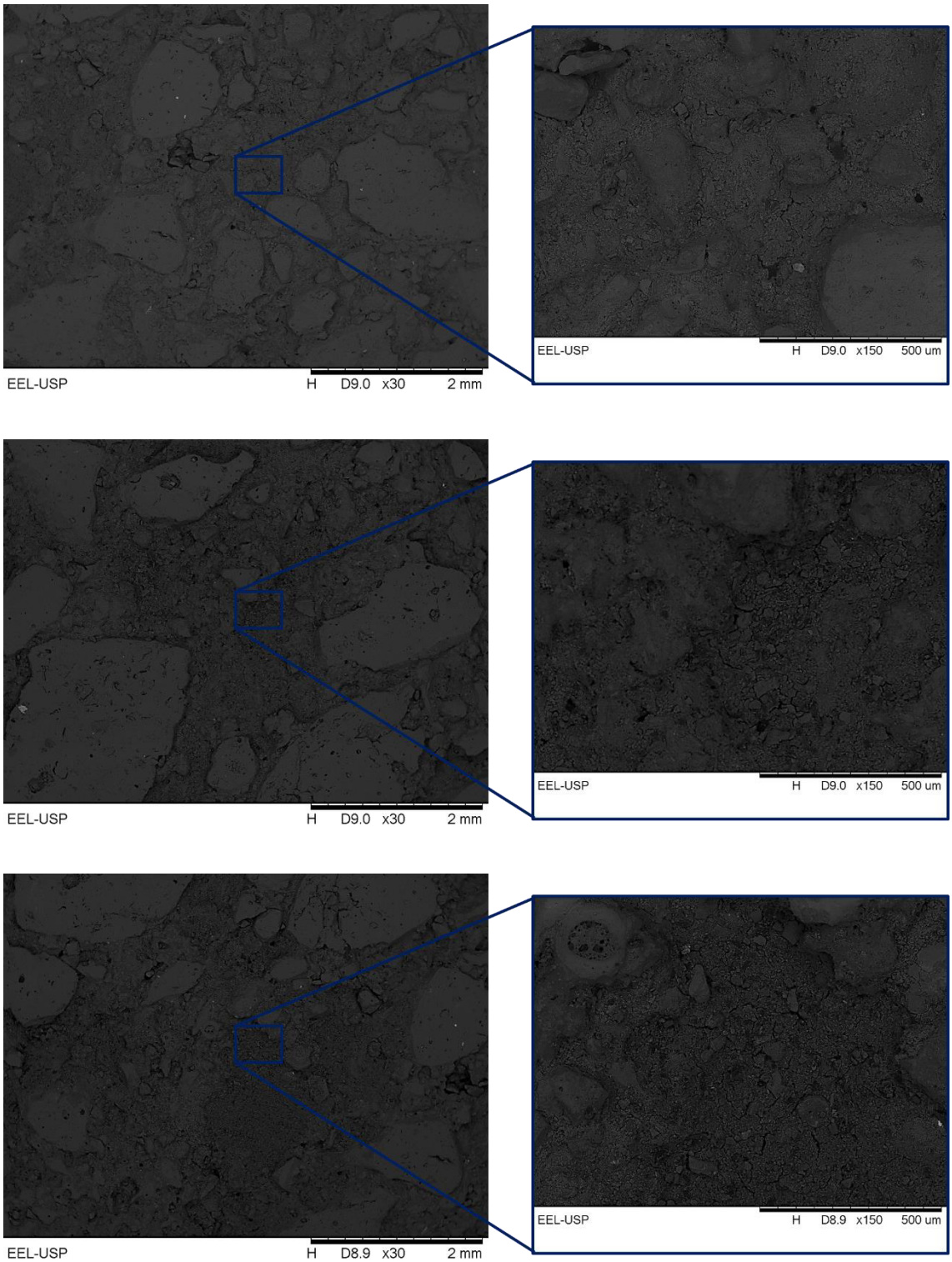
Figura 48 - Trincas D1 sem choque térmico.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

CT5

Figura 49 - Trincas D1 após 5 choques térmicos.



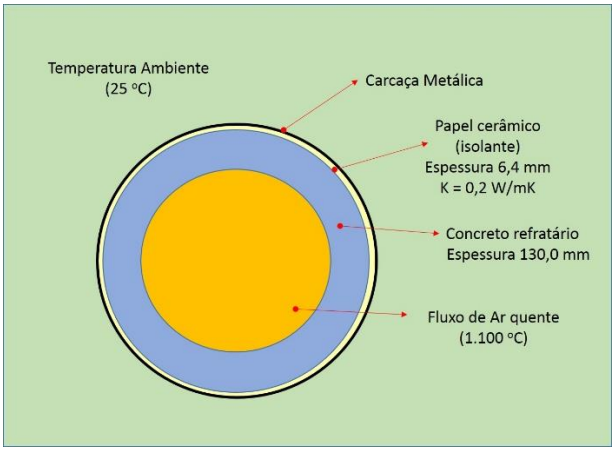
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6.8 Cálculo da Temperatura na Carcaça do CPV para AF

Utilizando um modelo de condução de calor unidimensional em regime estacionário, Equações 27 e 28,foi calculado a temperatura na carcaça do conjunto de porta ventos do alto-forno a partir dos valores de condutividade térmica dos refratários analisados, da condutividade do isolante térmico utilizado nos CPVs e utilizando as dimensões dos projetos de CPVs de um dos altos-fornos da CSN.

A espessura na parede refratária do CPV é de 130mm e a condutividade térmica do refratário variou em função do concreto utilizado no cálculo. A espessura do papel cerâmico (isolante) é de 6,4mm e sua condutividade térmica é de 0,2 W/m.K. A temperatura do fluxo de ar foi assumida de 1100°C e a temperatura do ar na superfície externa da carcaça foi de 25°C. A temperatura crítica de limite de trabalho da carcaça do CPV da CSN é de 350°C, valores acima de 300°C são considerados em estado de atenção. Um modelo do sistema utilizado no cálculo está apresentado na Figura 48.

Figura 14 - Modelagem da temperatura na carcaça do conjunto de porta ventos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Tabela abaixo são mostradas as temperaturas na carcaça, $T_{carcaça}$ de cada concreto de refratários para conjunto de porta ventos.

Tabela 13 - Cálculo da temperatura na carcaça do conjunto de porta ventos para cada concreto refratário analisado.

Composição	Temperatura na Carcaça (°C)
A1	119,27
A2	119,27
B1	104,19
B2	114,06
B3	114,06
B4	167,79
B5	162,58
C1	122,57
D1	77,89
E1	95,32

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É importante salientar que durante a operação do conjunto de porta ventos, trincas são originadas na estrutura do concreto refratário que reveste o CPV. Essas trincas diminuem a resistência a propagação do calor pelo refratário, portanto é importante que exista um valor de segurança considerável para utilizar os concretos refratários.

É possível observar que os concretos que obtiveram altos valores de resistência ao dano por choque térmico obtiveram valores opostos das temperaturas na carcaça do CPV. O concreto D1 apresenta valores muito abaixo do valor limite de 350°C. Já o concreto B5 apresenta valores abaixo do valor limite de 350°C porém com o dobro da temperatura apresentada pelo concreto D1. O concreto D1 apresenta menor desperdício de energia térmica e alto valor de resistência ao dano por choque térmico.

7 Conclusão

Este trabalho avaliou a resistência ao dano por choque térmico em concretos refratários comerciais para uso em conjunto de porta ventos para altos-fornos.

O ensaio de ciclagem térmica analisou os concretos refratários a partir da resistência mecânica antes e após os choques térmicos. Neste quesito os concretos aparecem bastante semelhantes em desempenho. Portanto não é possível caracterizar um melhor desempenho para um especifico material visto a similaridade dos resultados. Todos os concretos refratários comerciais utilizados neste estudo sofreram nucleação de trincas após choque térmico de 1100°C.

Os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico foram calculados. Os valores de R´´´´ mostram a superioridade do concreto D1. Os parâmetros R´´´´ e R_{st} puderam ser calculados apenas para os concretos A2, B5, C1 e D1 pois estes foram os concretos que obtiveram propagação estável e semi-estável de trincas. Os concretos B5 e D1 obtiveram resultados superiores quanto a resistência ao dano por choque térmico. O parâmetro R_{st} apresentou valores superiores para os concretos A2 e C1.

A microestrutura dos concretos A2, B5 e D1 foram analisadas com MEV, FRX e DRX. O concreto B5 apresenta uma alta resistência a resistência da propagação da trinca. O concreto D1 apresenta baixo valor de energia elástica armazenada no momento da fratura. O concreto A2 apresentou valores intermediários. Diferentes formas de lidar com o dano por choque térmico foram identificadas. O concreto D1 apresentou boa relação matriz agregado o que resultou em um baixo dano ao choque térmico e baixa concentração de trincas grandes após os choques térmicos.

O concreto D1 foi considerado a melhor opção para aplicação em conjunto de porta ventos de altos-fornos pois apresenta alta resistência ao dano por choque térmico e baixa condutividade térmica. A excelente relação agregado matriz ajuda na dispersão da energia gerada pelo dano por choque térmico sem que o material seja significativamente danificado como mostrado nos ensaios de microestrutura e nos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico.

Para trabalhos futuros, novas formulações de concretos com boa resistência ao dano por choque térmico e diferentes valores de condutividade e refratariedade.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1171. **Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories**. West Conshohocken. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C71. **Standard Terminology Relating to Refractories**. West Conshohoken. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C401. **Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories**. West Conshohoken. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1876. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. West Conshohoken. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C862. **Standard Practice for Preparing Refractory Concrete Specimens by Casting**. West Conshohoken. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C133. **Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories**. West Conshohoken. 2015.

AKSEL, C.; WARREN, P. D. Thermal shock parameters [R , R 000 and R 0000] of magnesia – spinel composites. v. 23, p. 301–308, 2003a.

AKSEL, C.; WARREN, P. D. Thermal shock parameters (R , R''' and R''''] of magnesia-spinel composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 301–308, 2003b.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. Philadelphia: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.

BOCCACCINI, D. N. et al. Service life prediction for refractory materials. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 12, p. 4079–4090, 2008.

BRADT, R. C. Elastic Moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories. **Key Engineering Materials**, v. 88, p. 165–192, 1993.

COPPOLA, J. A.; BRADT, R. C. Thermal-Shock in SiC. **Journal of The American Ceramic Society American Ceramic Society**, v. 56, n. 4, 1973.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 199–215, 2003.

DAVIDGE, R. W.; TAPPIN, G. Thermal Shock and Fracture in Ceramics. **Transaction adn Journal of the British Ceramic Society**, v. 66, 1967.

GARCÍA-PRIETO, A. et al. Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials. v. 35, p. 1955–1970, 2015.

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R. DE; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 42–56, 2007.

GUPTA, T. K. Strength Degradation and Crack Propagation in Thermally Shocked Al2O3. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 5, p. 249–253, 1972.

HASSELMAN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of American Ceramic Society**, v. 46, n. 11, p. 535–540, 1963.

HASSELMAN, D. P. H. P. H. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 600–604, 1969.

HOMENY, J.; BRADT, R. C. Thermal Shock of Refractories. n. i, p. 343–363, 1980.
INCROPERA, F. P. DEWITT, D. P. BERGMAN, T.L., LAVINE, A. S. **Fundamentals of Heat and Mass Tranfer**. [s.l: s.n.].

J. G. PEACEY, W. G. D. AND D. W. H. **The Iron Blast Furnace. Theory and Practice**. [s.l: s.n.].

KINGERY, W. D. Factors Affecting Thermal Stress Resistance. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 3–15, 1955.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2 Ed. ed. Cambridge: John Wiley & Sons, Inc, 1960.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Microstructure of Ceramics. **Introduction to Ceramics**, p. 521, 1976.

LARSON, D. R.; COPPOLA, J. A.; HASSELMAN, D. P. H. Fracture Toughness and Spalling Behavior of High-Al2O3 Refractories. **Journal of American Ceramic Society**, v. 57, n. 10, 1974.

LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
MAKARIAN, K.; SANTHANAM, S.; WING, Z. N. Thermal shock resistance of refractory composites with Zirconia and Silicon- Carbide inclusions and alumina binder. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12055–12064, 2018.

MCKEE, A. G. **Insulated BlowpipeUnited States Patent Office**, 1935.
MOURÃO, M. B. (COORD. . et al. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

NAKAYAMA, J. Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 11, p. 583–587, 1965.

NAKAYAMA, J.; ABE, H.; BRADT, R. C. Crack Stability in the Work-of-Fracture Test:

Refractory Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 11, p. 671–675, 1981.

PAIVA, A. E. M. Desenvolvimento de um equipamento para avaliar propriedades elásticas de cerâmicas refratárias a altas temperaturas pelo método de ressonância de barras. 2002.
PERETZ, I.; BRADT, R. C. Linear Thermal Expansion Coefficients of Mullite-Matrix Aluminosilicate Refractory Bodies. v. 66, n. 12, p. 823–829, 1983.

R.C. BRADT, D.P.H. HASSELMMAN, D. MUNZ, M. SAKAI, AND V. Y. S. **Fracture Mechanics of Ceramics**. [s.l: s.n.].

RIBEIRO, G. C. et al. Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19167–19171, 2016.
SAKAI, M.; BRADT, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials. **International Materials Reviews**, v. 38, n. 2, p. 53–78, 1993.

SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; BRADT, R. C. Extension of Hasselman's thermal shock theory for crack/microstructure interactions in refractories. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5369–5375, 2012.

SIMPSON, L. A. EfFect of Microstructure on Measurements of Fracture Energy of Al , O ,. v. 1971, n. 44, p. 7–11, 1972.

TAYLOR, W. H. Structure of Sillimanite and Related Materials. v. 117, n. 1929, p. 418–420, 1933.

TOMASZEWSKI, H. Influence of Microstructure on the Thermomechanical Properties of Alumina Ceramics. **Ceramics International**, v. 18, p. 51–55, 1992.

W. E. LEE, W. VIEIRA, S. ZHANG, K. GHANBARI AHARI, H. SARPOOLAKY, C. P. Castable Refractory Concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, 2001.

WANG, H.; SINGH, R. N. Thermal shock behaviour of ceramics and ceramic composites. **International Materials Reviews**, v. 39, p. 228–244, 1994.

UNITED STATES PATENT OFFICE. R. E. ZIMMERMANN. **Blowpipe for Blast Furnace**. US 3545736 1968.

UNITED STATES PATENT OFFICE. A. G. Mckee. **Insulated Blowpipe.** US 2023025. 1935.