

Influência da granulometria do agregado na resistência ao choque térmico de refratário de alta alumina

Influence of aggregate granulometry on the thermal shock resistance of high alumina refractory

José Charles Moraes de Oliveira¹, Franco Jefferds dos Santos Silva^{1,2}
Luiz Fernando Nazaré Marques², Adriano Alves Rabelo^{1,2}

¹PPGEI/ITEC/UFPA, Rua Augusto Corrêa, 1, Guamá, CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil

²FEMAT/UNIFESSPA, Folha 17, Quadra 04, Lote Especial, CEP: 68505-080, Marabá, PA, Brasil

e-mail: franco.silva@unifesspa.edu.br, lfernando@unifesspa.edu.br, adriano@unifesspa.edu.br, charles.mateirias@gmail.com

RESUMO

Os refratários de alumina estão constantemente sujeitos a variações bruscas de temperatura e elevados esforços mecânicos. Nesse contexto, busca-se por soluções que evitem ou diminuam a degradação dos refratários provenientes dos processos industriais. Os materiais refratários do sistema alumina-mulita-zircônia apresentam excelente resistência ao choque térmico e possibilitam alto desempenho em solicitações de desgaste e corrosão. Neste trabalho, avaliamos refratários de alta-alumina com 5,0 %m. de zircônia nanométrica, verificando a influência da granulometria dos agregados de mulita, mantida em 20 %m. Utilizou-se separadamente agregados de mulita de até 1 mm e de finos da ordem de 75 µm, substituindo parcialmente a alumina, e os corpos de prova foram sinterizados a 1600 °C por 5 horas. Utilizamos as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X para identificação e das fases presentes. A energia de fratura foi avaliada utilizando ensaio de flexão em três pontos, enquanto a resistência ao dano por choque térmico, utilizando-se gradientes térmicos de 800 °C para amostras submetidas até quinze ciclos térmicos combinados com ensaios de flexão. A composição contendo agregado de mulita fina e de zircônia aglomerada proporciona energia de fratura superior ao refratário, no entanto, o agregado com granulometria grossa tende a oferecer boa resistência ao dano por choque térmico devido a presença de porosidade lateral aos agregados.

Palavras-chave: Mulita. Granulometria. Choque térmico. Dano. Energia de fratura.

ABSTRACT

Alumina refractories are constantly subject to abrupt temperature variations and to high mechanical stresses. In this context, the search for solutions that prevent or reduce the degradation of refractories from industrial processes. The alumina-mullite-zirconia refractory materials exhibit excellent thermal shock resistance and enable high performance in wear and corrosion applications. In this work, we evaluated high-alumina refractories with 5.0 wt.% of nanometric zirconia, verifying the influence of the granulometry of the mullite aggregates, kept at 20 wt.%. Mullite aggregates up to 1 mm and fines of the order of 75 µm were separately used, partially replacing the alumina, and the specimens were sintered at 1600 °C for 5 h. We use scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques to identify the phases present. The fracture energy was evaluated using a three-point bending test, while the resistance to thermal shock damage using a thermal gradient of 800 °C for samples submitted up to fifteen thermal cycles combined with bending tests. The composition containing fine mullite and agglomerated zirconia aggregate provides higher fracture energy than the refractory, however, the aggregate with coarse particle size tends to offer good resistance to thermal shock damage due to the presence of lateral porosity to the aggregates.

Keywords: Mullite. Granulometry Thermal shock. Damage. Fracture energy.

1. INTRODUÇÃO

O choque térmico é uma das condições mais severas às quais os refratários podem ser submetidos durante a sua aplicação industrial. A resistência ao choque térmico em refratários está relacionada aos parâmetros que afetam a propagação das trincas e microtrincas, juntamente com efeitos associados aos contornos de grãos e poros distribuídos na microestrutura. Um material com elevada resistência mecânica resistirá bem a nucleação de trinca, entretanto, um aspecto primordial para a sua propagação parte da relação entre a energia elástica, devido tensão acumulada nas extremidades da trinca e a energia de superfície, quando ela se propaga. Portanto, a fratura ocorre na microestrutura submetida as tensões térmicas quando a trinca atinge um tamanho crítico, proporcionando então o crescimento das superfícies da trinca à medida que consome a energia elástica [1-3].

A presença de porosidade residual existente nos produtos refratários, resultantes da evolução microestrutural nos processos de fabricação, tem uma influência negativa sobre as propriedades mecânicas. Todavia, melhora o desempenho frente à resistência ao choque térmico [4, 5].

Os refratários dos sistemas alumina-mulita-zircônia e alumina-mulita são amplamente utilizados na indústria siderúrgica. As partículas de mulita e zircônia dispersas proporcionam melhor resistência ao dano por choque térmico. Refratários à base de alumina-mulita-zircônia apresentam alta resistência mecânica e resistência à fratura, entretanto, a resistência à fluência pode diminuir significativamente às altas temperaturas com formação de fase vítrea nos contornos de grãos [6, 7].

A incorporação de agregados de mulita em refratários com matriz de alumina favorece a densificação e, consequentemente, as propriedades mecânicas. No entanto, refratários contendo agregados são suscetíveis aos efeitos das dimensões da peça e agregados. A interação entre aglomerados mulíticos com os grãos da microestrutura e trincas possibilita maior coesão na região de arraste da trinca, enquanto na frente de propagação os agregados dissipam a energia de propagação durante o processo de fratura ao provocar o desvio das trincas. [8, 9].

O presente trabalho propõe estudar a influência de agregado fino e grosso de mulita em refratários de alta alumina formulados com adições de zircônia, analisando o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico, bem como avaliar a energia de fratura de cada composição correlacionando com a porosidade.

1.1 Aspectos Teóricos

Os métodos utilizados para prever o comportamento da resistência ao dano por choque térmico são baseados na teoria unificada de HASSELMAN [10], responsável pelo estudo da determinação dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico e estabilidade, para determinar o desempenho do refratário frente às tensões térmicas, oriundas do gradiente térmico entre superfície e interior em diversas aplicações [11].

A resistência mecânica dos refratários normalmente é encontrada em termos de módulo de ruptura (MoR) preferencialmente em altas temperaturas. No teste padrão simples a medida é realizada determinando a resistência à flexão em três pontos (σ_f), conforme a equação 1:

$$\sigma_f(MoR) = \frac{3 \cdot P \cdot S}{2 \cdot D \cdot B^2} \quad (1)$$

onde P é o carregamento aplicado, S é a distância entre os apoios no teste, B e D são a espessura e a largura do corpo de prova, respectivamente [12].

O valor crítico do fator de intensidade de tensão na ponta de uma trinca necessária para produzir uma falha catastrófica sob uma carga uniaxial é chamado de tenacidade à fratura (K_{IC}). Essa propriedade é uma medida de habilidade do material resistir à fratura quando uma trinca está presente. Existem expressões definidas para os cálculos de K_I para variadas geometrias. Para o corpo de prova sob flexão usado neste trabalho, utilizou-se a equação 2:

$$K_I = \frac{P \cdot S}{B \cdot D^{3/2}} \cdot Y \quad (2)$$

onde Y é uma função que depende da geometria do entalhe e do corpo de prova, ou seja, $Y = f(a/D)$ [10].

Para este componente trincado, temos:

$$Y = \frac{3 \cdot \left(\frac{a}{D}\right)^{1/2} \cdot \left[1,99 - \frac{a}{D} \cdot \left(1 - \frac{a}{D}\right) \cdot \left(2,15 - 3,93 \cdot \frac{a}{D} + 2,7 \cdot \left(\frac{a}{D}\right)^2\right)\right]}{2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{a}{D}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{D}\right)^{3/2}} \quad (3)$$

onde a é o comprimento da trinca.

A Figura 1 apresenta a geometria dos corpos de prova para as condições de resistência à flexão e tenacidade à fratura.

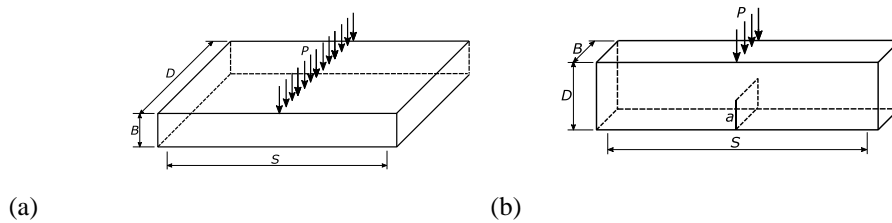


Figura 1: Geometria dos corpos de prova: (a) Resistência à flexão, (b) Tenacidade à fratura.

A energia consumida no processo completo de fratura é obtida pela área sob a curva carga-deslocamento. A energia de fratura (γ_{wof}) dividida pela projeção planar da área das duas superfícies de fratura gera o termo energia total de fratura, e é expressa pela equação 4:

$$\gamma_{wof} = \frac{\int P du}{2A} \quad (4)$$

onde $\int P du$ é área sob a curva carga-deslocamento, A é área projetada da superfície de fratura resultante [14].

A fratura pode ocorrer em consequência das tensões térmicas geradas durante as mudanças de temperatura que o revestimento refratário sofre durante seu aquecimento inicial, ou durante ciclos térmicos das práticas operacionais do dia a dia. A extensão do dano durante a fratura está sujeita pelo critério de energia. A resistência ao dano por tensão térmica diminui com o aumento da resistência mecânica, portanto, refratários de alta resistência mecânica são mais susceptíveis ao dano por choque térmico [15].

Nos refratários pode-se esperar que a microestrutura tenha uma extensão de trinca estável durante qualquer tipo de choque térmico, mas o crescimento cinético de trinca também deve ser levado em consideração. Para calcular o crescimento cinético de trinca, Hasselman definiu o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico cinético (R'''') como [10, 12, 16]:

$$R'''' = \frac{E \cdot \gamma_{wof}}{\sigma_f^2} \quad (5)$$

onde E é o módulo de elasticidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas aluminas comerciais de diferentes características, visando aumentar o empacotamento e sinterabilidade, com uma alta reatividade conforme as distribuições granulométricas das partículas primárias. As aluminas e respectivos tamanhos médios de partículas (d_{50}) foram: alumina calcinada - APC-G, 4,0 μm (Alcoa), alumina reativa, 82,2 μm , eletrofundida, 230,7 μm e calcinada, 6,9 μm (Cevipla). As partículas de zircônia com 8% em mol de ítrio - TZ-8Y, apresenta tamanho médio 0,04 μm (Tosoh), enquanto o agregado de mulita fina (F) - 1,0 μm e grossa (G) - 4,0 μm (Imerys) com distribuições granulométricas a d_{10} a d_{90} , respectivamente, na faixa de 0,8 a 2,4 μm para F e de 2,8 a 5,6 μm para G. A composição química dos agregados de mulita é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do agregado de mulita (% massa). Fonte: Imerys.

AGREGADO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Mulita Fina	76,35	23,44	0,05	0,12	0,02	0,02	0,02
Mulita Grossa	76,27	23,48	0,07	0,14	0,02	0,02	-

As composições de partida utilizadas estão representadas na Tabela 2. Os corpos de prova foram confeccionados em forma de barras prismáticas com dimensões 60 mm x 20 mm x 20 mm, para obter os resultados através dos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico e módulo de ruptura à flexão em três pontos.

Tabela 2: Composição das amostras agregados finos (*F*) e grossos (*G*), em porcentagem mássica.

MATÉRIAS-PRIMAS	COMPOSIÇÕES	
	<i>F</i>	<i>G</i>
Alumina calcinada APC-G	45	45
Alumina eletrofundida	15	15
Alumina reativa	7,5	7,5
Alumina calcinada	7,5	7,5
Zircônia TZ-8Y	5	5
Agregado de Mulita <i>F</i>	20	-
Agregado de Mulita <i>G</i>	-	20

Os pós foram proporcionados pesando-os em balança digital de precisão, e homogeneizados em moinho de bolas da marca Solab, modelo SL-34, utilizando frasco de polietileno de alta densidade, bolas de zircônia e 1% p. de Butvar B98[®] como defloculante. Inicialmente o frasco contendo as aluminas foi colocado no moinho de bolas por 30 min, em seguida ZrO₂ (TZ-8Y) e homogeneizado por mais 30 min. Por fim, o agregado de mulita pelo mesmo tempo. A suspensão foi seca com jato de ar quente e o material sólido resultante foi peneirado em malha de 100 *mesh*.

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial a 62,5 MPa. Foram confeccionados 8 corpos de prova para cada formulações *F* e *G*, mantidos em estufa a 80 °C por 24 h, para em seguida serem calcinados em forno mufla a 300 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min. A sinterização seguiu o seguinte esquema: taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C, 5 °C/min de 800 a 1400 °C e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C e patamar final de 5 h com resfriamento a taxa do forno.

A caracterização estrutural foi feita utilizando o método de Arquimedes para determinar as medidas de densidade aparente (*DA*), porosidade aparente (*PA*), absorção de água (*AA*) e retração linear de queima (*RLq*), de acordo com a norma ASTM C20 [17].

Para avaliar a tenacidade à fratura (*K_I*) foram confeccionados três corpos de prova com as seguintes dimensões: *L* = 50 mm, *B* = 16,5 mm, *D* = 18,45 mm e *a* = 1,2 mm. Os entalhes foram fabricados com um disco de espessura de 1,3 mm.

A resistência ao dano por choque térmico foi avaliada utilizando-se patamar de 5 min a 800 °C acima da temperatura ambiente, com resfriamento em água corrente por 15 min, monitorando-se o surgimento de trincas nas amostras a cada ciclo, submetidas até 15 ciclos térmicos, combinados com ensaios de flexão a cada cinco ciclos. Os ensaios para determinação do módulo de ruptura à flexão em três pontos a frio (Equação 1) e do módulo de elasticidade (*E*) foram realizados em máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo WDW-100E.

As microestruturas de fratura foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas com elétrons retroespalhados, aceleração de 5 e 15 kV, baixo vácuo, em equipamento Hitachi, modelo TM3000, ao qual é acoplado um sistema de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) da Oxford Instruments, modelo SwiftED3000.

A análise mineralógica foi realizada em difratômetro de raios X, modelo Miniflex 600 da Rigaku, com radiação de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). Foram utilizadas as seguintes condições de análise: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; faixa de varredura (2θ) 10 a 90°, passo de 0,02°; varredura contínua e tempo de contagem de 20 s. As amostras foram pulverizadas em gral de ágata em granulometria compatível e preenchidas em porta amostra específico para a análise. A identificação dos minerais foi feita através da comparação do difratograma obtido com padrões do banco de dados do International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File (ICDD-PDF).

3. RESULTADOS

3.1 Propriedades Tecnológicas

As propriedades tecnológicas de densidade aparente (*DA*), porosidade aparente (*PA*), absorção de água (*AA*), obtidas através do método de Arquimedes, e retração linear de queima (*RLq*), são apresentadas na Tabela 3. É possível constatar a influência inversa ao tamanho do agregado na porosidade aparente e absorção de água.

Tabela 3: Propriedades tecnológicas dos corpos de prova.

COMPOSIÇÃO	DA (g/cm ³)	PA (%)	AA (%)	RLq (%)
F	3,30 ± 0,04	10,22 ± 1,12	3,11 ± 0,38	7,40 ± 0,54
G	3,04 ± 0,03	16,85 ± 0,57	5,54 ± 0,22	5,39 ± 0,52

A porosidade aberta ou interligada de um refratário tem efeito sobre a sua capacidade de penetração de metais, escórias e fluxos. Em geral, quanto maior o volume total da porosidade, maior o efeito isolante do refratário, desde que os poros tenham tamanhos pequenos e sejam distribuídos homogêneoamente, reduzindo a condutividade térmica. Pode-se verificar que a composição F, que contém agregado de mulita fina em sua composição, obteve menor porosidade e maior retração linear de queima, devido seu melhor empacotamento em consonância com a literatura [6, 7, 9]. Os poros facilitam a nucleação de trincas que podem levar ao fator de intensidade de tensão crítico da peça, no entanto, a presença de microporos pode ser útil para reduzir a energia de propagação da trinca, levando ao aumento da resistência ao choque térmico [18, 19].

3.2 Análise Mineralógica

Os resultados da análise mineralógica feita por difratometria de raios X (DRX) corrobora a presença das fases dos componentes utilizados, sem a formação de fases secundárias. A Figura 2 apresenta os difratogramas das formulações F e G sinterizados a 1600 °C/5 h. A alumina (A), a zircônia (Z) e o agregado eutético de mulita (M) são identificados nos difratogramas.

Pode-se notar que os picos de difração característicos para as fases presentes praticamente não sofrem alteração de uma composição para outra, considerando-se que a única diferença entre as formulações é a granulometria do agregado de mulita, fixo em 20% em peso nas misturas, e pelo fato de uma inércia reativa das fases presentes.

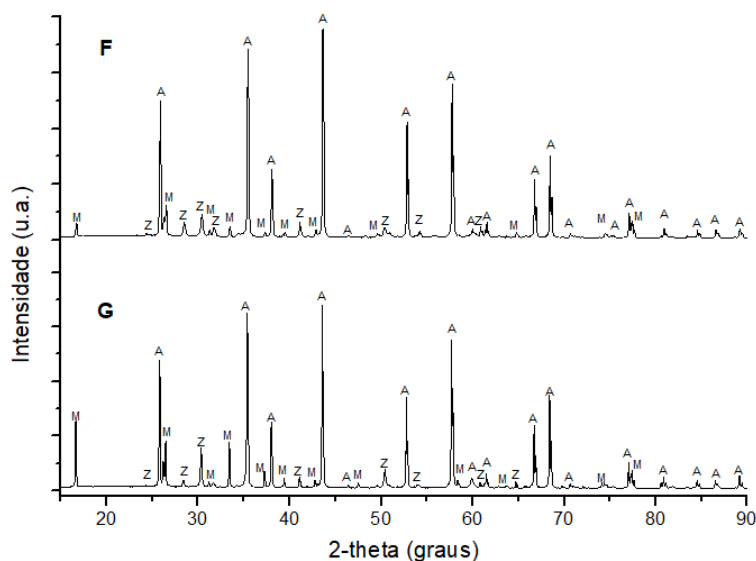


Figura 2: Difratometria de raios X das amostras sinterizadas: A - alumina, Z - zircônia e M - mulita.

Como esperado, coríndon (Al₂O₃), zircônia (ZrO₂) e mulita (3Al₂O₃·2SiO₂) são as fases predominantes. Os picos característicos relativos à alumina e zircônia pouco sofreram alterações em suas intensidades, enquanto para a mulita os picos apresentaram maiores intensidades na formulação G em relação à composição F.

3.3 Análise Morfológica

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura mostrou uma microestrutura composta pelas fases majoritárias bem definidas, sendo possível identificar a zircônia, incluindo zircônia aglomerada, e o agregado de mulita presentes na matriz de alumina. Na Figura 3 é mostrada a micrografia da formulação F, confeccionada com agregado de mulita de granulometria fina após sinterização a 1600 °C por 5 h. A fase clara é a zircônia, que possui uma tendência natural de se aglomerar devido à alta reatividade das partículas extremamente finas. Os agregados de mulita finos proporcionaram melhor empacotamento da microestrutura, resultado em corpos de prova menos porosos, proporcionando maior resistência mecânica e, consequente-

mente, aumentando a energia elástica do material fornecida durante o choque térmico.

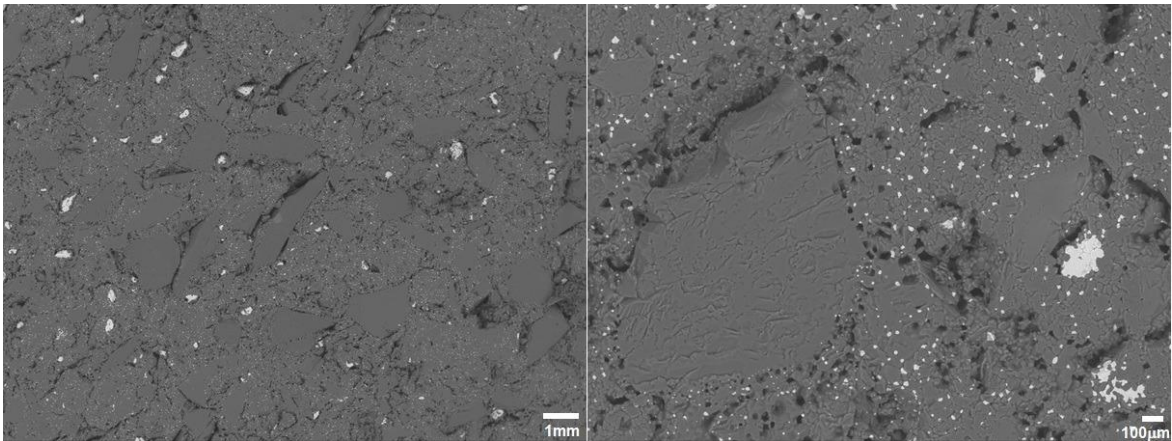


Figura 3: Micrografias da composição F, que contém agregado de mulita fina.

A adição de zircônia nanométrica tende a promover uma pequena redução da porosidade, com possível ganho nas propriedades termomecânicas do refratário. A zircônia é conhecida pela tenacificação a partir da transformação da fase tetragonal para monoclinica de partículas criando uma zona compressiva na frente de propagação de trinca [11]. Entretanto, o efeito tenacificador não é significativo na microestrutura microtrinçada dos refratários na faixa de 1000 a 1750 °C, onde as fases tetragonal e cúbica estão em equilíbrio, devendo prevalecer o efeito das interações trincas e agregados.

A Figura 4 apresenta a microestrutura com os grãos mais grosseiros da composição G do agregado de mulita, assim como a dispersão dos grãos de pequenos aglomerados brancos da zircônia. É possível verificar a maior porosidade em torno dos grãos e agregados de mulita. Esta porosidade contribui para maiores valores do parâmetro de resistência ao dano por choque térmico, uma vez que o material suporta maior energia durante processo de fratura.

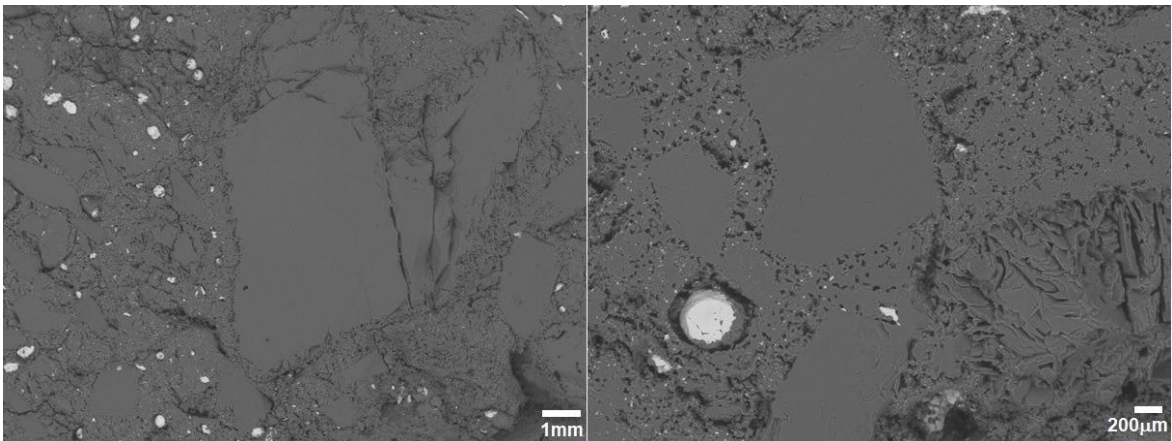


Figura 4: Micrografias da composição G, que contém agregado de mulita grosseira.

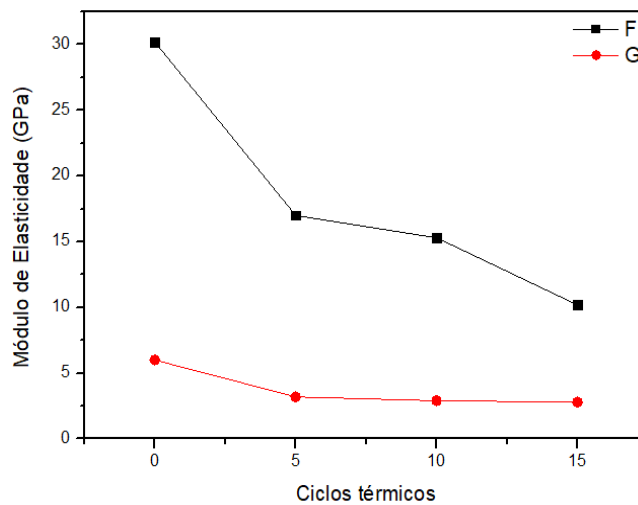
3.4 Propriedades Gerais e Choque Térmico

A Tabela 4 mostra os resultados do ensaio de choque térmico, na qual é indicado o ciclo em que surgiu a primeira trinca visível a olho nu e o ciclo no qual ocorreu ruptura do corpo de prova. A indicação >15 representa as amostras que suportaram todos os ciclos sem fratura. Os corpos de prova que não sofreram fratura catastrófica passaram para a etapa seguinte, com objetivo de obter o módulo de elasticidade (E) e o módulo de ruptura à flexão (MoR).

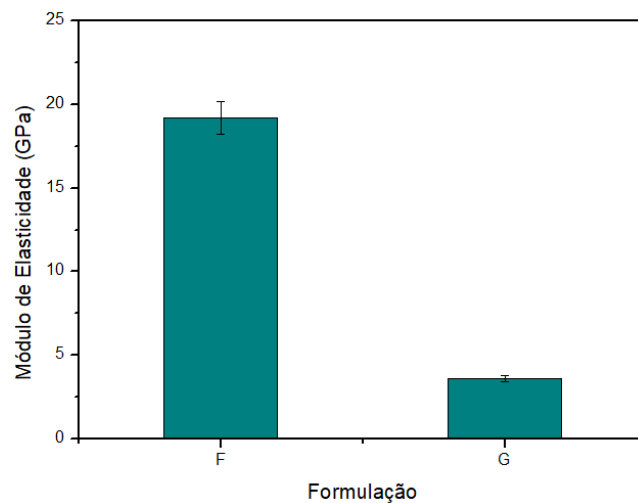
Tabela 4: Observações acerca do ensaio de resistência ao choque térmico.

COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE DE AMOSTRAS	$\Delta 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	
		CICLO DA 1ª TRINCA	CICLO DA FRATURA
<i>F</i>	8	-	>15
<i>G</i>	8	-	>15

A Figura 5 mostra os valores de módulo de elasticidade para as avaliações do choque térmico com a mesma severidade de gradientes térmicos de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O módulo de elasticidade é a constante de proporcionalidade entre tensão e a deformação, sendo uma propriedade característica intrínseca do material, afetada pela porosidade e em menor grau pelo restante da microestrutura. Nota-se que a redução dos valores de forma mais acentuada para os refratários da composição *F*, sempre superiores aos refratários da composição *G* ao longo dos 15 ciclos de choque térmico, devido, sobretudo a sua maior retração linear de queima e melhor densificação.

**Figura 5:** Variação do módulo de elasticidade em função dos ciclos de choque térmicos com gradientes de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O valor médio de módulo de elasticidade obtido a cada cinco ciclos térmicos no ensaio de flexão a três pontos juntamente com o valor sem choque térmico do refratário confeccionado com a composição *F* é muito maior em relação ao da composição *G*, como pode ser observado na Figura 6. Os valores de módulo de elasticidade com agregados finos são 5,3 vezes maiores do que quando se utilizou agregados mais grosseiros.

**Figura 6:** Módulo de elasticidade para as formulações *F* e *G*.

Esse resultado corrobora com a seguinte afirmação: diminuindo a porosidade há um aumento do módulo

de elasticidade [18, 19], e tal afirmação é coerente com os resultados da porosidade (Tabela 3). Agregados densos possuem um módulo de elasticidade alto, portanto, a porosidade do agregado determina a sua rigidez, controlando assim a capacidade do agregado de restringir a deformação da matriz. Em geral, quanto maior a quantidade de agregados graúdos com alto módulo de elasticidade, maior será o módulo de elasticidade do refratário. Contudo, a porosidade é função do tamanho do agregado, que neste trabalho possui a mesma fração mássica na composição, mas de tamanhos médios distintos. O gradiente térmico para o ensaio de dano ao choque térmico de 800 °C foi capaz de gerar tensões térmicas suficientes para simular as sollicitações de serviço severas.

Os refratários alumina-mulita-zircônia são reconhecidos como tendo excelentes características de resistência ao choque térmico, podendo suportar mais de 40 ciclos térmicos com gradientes de temperaturas elevados no teste de laboratório sem danos visíveis. Se a tensão térmica provocada for alta, o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica deveriam ser baixos o suficiente para o material apresentar resistência ao início da trinca. No entanto, uma vez que uma trinca foi iniciada, a característica de controle da falha de choque térmico torna-se, então, o tamanho crítico considerando a natureza da propagação de trincas através da microestrutura do material [7].

A Figura 7 apresenta os valores obtidos de módulo de ruptura à flexão em três pontos a temperatura ambiente em função dos ciclos de choque térmico. Há uma notável semelhança com o comportamento do módulo de elasticidade, apresentado na Figura 5, com uma queda do módulo de ruptura à flexão de forma mais acentuada para as amostras da composição *F* até o quinto ciclo térmico, seguida de alterações mais estáveis do quinto ao décimo e novamente instáveis posteriormente. Nas amostras da composição *G* as variações de tensões de fratura avaliadas no ensaio de flexão foram pequenas, com perda gradual muito leve e quase constante até o 15º ciclo de choque térmico.

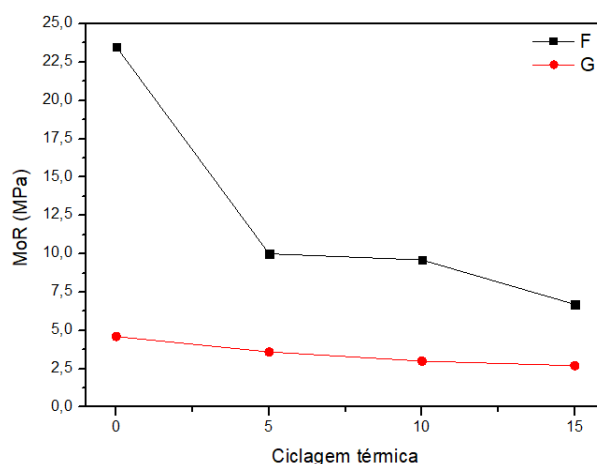


Figura 7: Módulo de ruptura à flexão a frio dos refratários de alta alumina após os ciclos térmicos.

Essa diferença de comportamento no módulo de ruptura está relacionada ao empacotamento e deve-se ao fato de que as amostras mais porosas ou microporosas tendem a resistir mais adequadamente à sollicitação do gradiente térmico abrupto, mesmo com severidade de gradiente igual a 800 °C. As cerâmicas avançadas estruturais de alta resistência mecânica apresentam valores de energia de fratura da ordem de 10 J/m², enquanto refratários densos queimados têm valores de energia de fratura à temperatura ambiente da ordem de 30 J/m² e refratários microestruturalmente bem projetados podem atingir valores de 100 J/m² ou mais [16].

A Tabela 5 apresenta os resultados de tenacidade à fratura (K_I) obtidos a partir da Equação 2. Três corpos de prova foram confeccionados com as seguintes dimensões: $L = 50$ mm, $B = 16,5$ mm, $D = 18,45$ mm e $a = 1,2$ mm. Os entalhes foram fabricados com um disco de espessura de 1,3 mm. Um deles é apresentado em detalhe na Figura 8. Um dos entalhes obtidos é apresentado na Figura 8.

Tabela 5: Tenacidade à fratura (K_I) em MPa√m.

AGREGADO	CP1	CP2	CP3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Mulita Fina	2,73	4,18	-	3,45	0,73
Mulita Grossa	0,42	0,37	0,49	0,43	0,05

A carga de ruptura do corpo de prova CP3, contendo agregados de mulita fina, foi de aproximadamente 10% das demais, por isso foi descartada. Observou-se que os valores médios de K_I para os corpos de prova com mulita fina (composição *F*) e grossa (composição *G*) foram de 3,45 e 0,43 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, respectivamente. Nota-se que o agregado de granulometria fina, que apresenta menor porosidade e estrutura mais rígida (maior módulo de elasticidade), consequentemente apresenta um efeito tenacificador nítido, com um aumentando da energia elástica de deformação acumulada no material até o início da propagação catastrófica da trinca. Os mecanismos de tenacificação aumentam a resistência ao dano por choque térmico do refratário.

Podemos destacar ainda que é possível observar uma variação nas medidas de K_I em função dos diferentes métodos de avaliação [17]. Além disso, quando se tem amostras em diferentes granulometrias, a variação na tenacidade à fratura e energia de fratura pode se tornar mais expressiva, como já observado em alguns trabalhos [18-20]. Medir a tenacidade à fratura não é um exercício fácil, independente do material. Nos materiais cerâmicos, uma das principais dificuldades nas medições confiáveis de K_I crítico (K_{IC}) está relacionado à confecção de entalhes ou pré-trincas nas amostras, dependendo do método selecionado. Devido a fragilidade dos materiais cerâmicos, a obtenção destes entalhes, por processo de usinagem, ou pré-trincas, por endentações, são dificultadas [17].

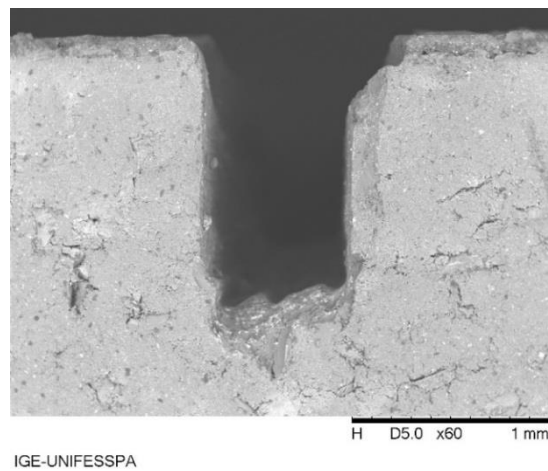


Figura 8: Entalhe no corpo de prova observados por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados referentes à energia de fratura dos refratários (Equação 4) são apresentados na Figura 9. Constata-se que os refratários contendo agregados de mulita fina (*F*) apresentam energias de fratura superiores em relação àquelas dos materiais agregados de mulita grosseira (*G*). É possível observar que os refratários da composição *G* têm energia de fratura de aproximadamente 30 J/m^2 , o que se assemelha com a maioria dos refratários [16]; enquanto as amostras da composição *F* apresentaram energia de fratura superior a 230 J/m^2 , e isso se deve ao fato do agregado de mulita fina possibilitar uma maior organização microestrutural com maior retração linear de queima.

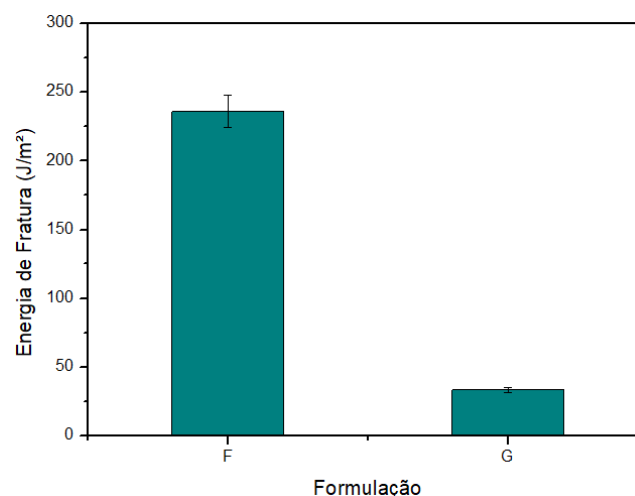


Figura 9: Energia de fratura (γ_{wof}) dos refratários com aglomerados de mulita finos e grossos.

Uma perspectiva consequente desse resultado seria que a composição contendo agregado de mulita fina tivesse melhor resistência ao dano por choque térmico em relação ao refratário contendo agregado de mulita grosseira. Os resultados de resistência ao dano por choque térmico (Equação 5) são apresentados em seguida na Figura 10.

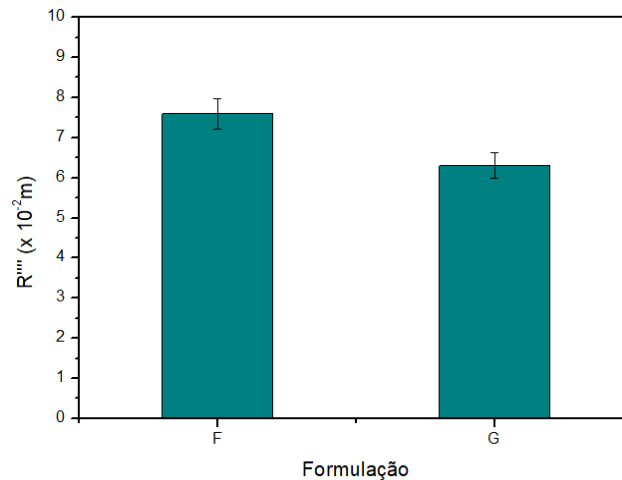


Figura 10: Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (R''') dos corpos de prova com aglomerados de mulita finos e grossos.

Analisando os resultados da energia de fratura (γ_{wof}) e do parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (R'''), verifica-se que embora a composição *F* possua maior energia de fratura e, conseqüentemente, maior resistência ao dano por choque térmico, a composição *G* apresentou valores bem próximos para esse último. Este efeito ocorre devido à granulometria do agregado da composição *G* ser maior, provocando grande dissipação da energia na frente de propagação da trinca, ou seja, consomem energia de propagação ao desviá-las, assim como ocorre com a porosidade lateral aos agregados. Na zona de arraste das trincas ocorre um efeito de ligação entre as superfícies de fratura criadas devido a presença dos agregados grandes, contribuindo para a dissipação da energia de fratura. Há um mecanismo de ramificação de trincas onde a propagação da trinca principal se divide em novas ramificações com frentes diversas, que podem ser originadas de microtrincas anteriores ou desvios em algum elemento microestrutural [24, 25].

4. CONCLUSÕES

O refratário contendo agregado de mulita com tamanho médio de 4,0 μ m apresentou resistência mecânica e energia de fratura menor que o refratário confeccionado com agregado fino, com tamanho médio de 1,0 μ m, devido essencialmente a maior porosidade e sua distribuição na microestrutura. A presença dos agregados de granulometria fina garantiu uma estrutura com maior módulo de elasticidade, maior módulo de ruptura à flexão e com menor porosidade, dificultando a nucleação de trincas e garantindo um efeito tenacificador no componente refratário. O refratário contendo agregado fino apresentou energia de fratura superior em relação àquele contendo agregado mais grosso, devido ao agregado fino possibilitar maior organização microestrutural com maior retração linear de queima. Conseqüentemente, a maior energia de fratura proporcionou elevada resistência ao dano por choque térmico até o término do 15º ciclo. Estas características são efetivas para inibir a propagação de trincas, possibilitando bom desempenho para diversas condições de serviço.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará e ao Prof. Dr. Wassim Raja El Banna do campus de Tucuruí pela realização dos ensaios mecânicos.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] GRIFFITH, A. A., "The phenomena of rupture and flow in solid", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. A 221, n. 584, pp: 163-198, Oct. 1920.

- [2] SU, X., BAO, Y., WAN, D., *et al.*, “Thermal shock resistance of Ti₃SiC₂ ceramic under extremely rapid thermal cycling”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 866, n. 158985, pp. 1-5, Jun. 2021.
- [3] BRAULIO, M. A. L., BONADIA, P., GALLO, J. B., *et al.*, “Análise sistêmica para seleção de refratários para transporte de alumínio líquido”, *Cerâmica*, v. 52, n. 323, pp. 115-122, Set. 2006.
- [4] DAVIDGE, R. W., *Mechanical behavior of ceramics*. New York: Cambridge, 2010.
- [5] HARBISON-WALKER, *Handbook of Refractory Practice*. Moon Township, PA: Refractories Company, 2005.
- [6] AKSEL, C., “The effect of mullite on the and mullite particles on the thermomechanical behavior of alumina-mullite refractory materials”, *Materials Letters*, v. 57, n. 3, pp. 708-714, Dec. 2002.
- [7] AKSEL, C. “The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials”, *Ceramics International*, v. 29, n. 2, pp.183-188, Dec. 2003.
- [8] MIYAJI, D. Y., OTOFUJI, C. Z., PEREIRA, A. H. A., *et al.*, “Effect of specimen size on the resistance to thermal shock of refractory castables containing eutectic aggregates”, *Materials Research*, v. 18, n. 2, pp. 250-257, Mar-Apr. 2015.
- [9] AKSEL, C. “The microstructural features of an alumina–mullite–zirconia refractory material corroded by molten glass”, *Ceramics International*, v. 29, n. 3, pp. 305-309, Dec. 2003.
- [10] HASSELMAN, D. 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, pp: 600-604, Nov. 1969.
- [11] AKSEL, C., “Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–zirconia and alumina–mullite refractory materials by slip casting”, *Ceramics International*, v. 29, n. 3, pp. 311-316, Dec. 2003.
- [12] SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V., BRADT, R. C., “Extension of Hasselman’s thermal shock theory for crack/microstructure interactions in refractories”, *Ceramics International*, v. 38, n. 7, pp. 5369-5375, Mar. 2012.
- [13] Norma ASTM C1161. “Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature”, 2018.
- [14] HERTZBERG, R. W., VINCI, R. P., HERTZBERG J. L. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. 5th ed. Wiley, 2012.
- [15] QUINTELA, M. A., LAGE, I. J., DE MELO, *et al.*, “Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono”, *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 174-179, 2001.
- [16] CUNHA-DUNCAN, F. N., BRADT, R. C., “Fracture of refractories”, *Cerâmica*, v. 49, n. 312, pp. 199-215, 2003.
- [17] Norma ASTM C20 – 00, “Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water”, 2015.
- [18] ASKELAND, D. R., WRIGHT, W. J., *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo: Cengage Learnig, 2014.
- [19] RICHERSON, D. W., *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 3^a. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
- [20] CESAR, P. F., DELLA BONA, A., SCHERRER, S., *et al.* “ADM guidance—Ceramics: fracture toughness testing and method selection, *Dental Materials*, v. 33, n. 6, pp. 575-584, Apr. 2017.
- [21] RICE, R. W., FREIMAN, S. W., BECHER, P. F., Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: I, Experiment, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 64, n. 6, p. 345-350, Jun. 1981.
- [22] RICE, R. W., FREIMAN, S. W., Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: II, A model for noncubic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 64, n. 6, p. 350-354, Jun. 1981.
- [23] RICE, R. W., Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C. *Journal of Materials Science*, v. 31, pp. 1969-1983, Apr.1996.
- [24] COTTA, L. S., RODRIGUES, C. G., “Avaliação de revestimento refratário no processo siderúrgico”, *e-xacta*, v. 7, n. 1, pp. 185-203, Mai. 2014.
- [25] MIYAJI, D. Y., TONNESEN, T., RODRIGUES, J. A., “Fracture energy and thermal shock damage resistance of refractory castables containing eutectic aggregates”, *Ceramics International*, v. 40, n. 9, Part B, pp. 15227-15239, Nov. 2014.

ORCID

José Charles Moraes de Oliveira
Franco Jeffers dos Santos Silva
Luiz Fernando Nazaré Marques
Adriano Alves Rabelo

<https://orcid.org/0000-0001-5201-7603>
<https://orcid.org/0000-0002-8216-9728>
<https://orcid.org/0000-0002-4311-5313>
<https://orcid.org/0000-0003-3953-3149>