

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

GUILHERME WOJSLAW GIRELLI

**ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS DO CHOQUE-TÉRMICO
EM CONCRETOS REFRACTÁRIOS APLICADOS EM UMA
SIDERÚRGICA**

LORENA

2021

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.

GUILHERME WOJSLAW GIRELLI

**ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS DO CHOQUE-TÉRMICO
EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS APLICADOS EM UMA
SIDERÚRGICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo como requisito
parcial para obtenção do título de Engenheiro
de Materiais.

Orientador: Eng. Michel Sarto

LORENA

2021

Dedico este trabalho à minha mãe, que dedicou a sua vida a cuidar de mim e do meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar tanta sorte na vida, por tudo o que recebi até o presente momento.

Aos meus pais, Elizabeth Bianchi Wojslaw e Anderson Girelli, meu irmão Caio Wojslaw Girelli e a minha namorada, Lais Akemi de Almeida Sasaki. Obrigado por seu amor incondicional.

Aos meus amados avós e tios, por sempre me incentivarem a dar o melhor de mim.

Aos meus novos amigos e família que fiz em Jacareí, obrigado por me acolherem.

Aos queridos amigos do ABC Paulista, que estiveram ao meu lado a vida toda.

Aos queridos amigos de Lorena, especialmente das repúblicas BrejaEu, Buteco, Doscara e Curva de Rio. Obrigado pelas risadas e momentos inesquecíveis.

À amada Dona Ivone, que cuidou de mim e de todos moraram na República BrejaEu como se fossemos seus filhos.

A todos os docentes e funcionários da Escola de Engenharia de Lorena, que foram responsáveis diretamente pelo meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico durante a faculdade.

Ao meu querido amigo, futuro mestre e orientador deste trabalho, Eng. Michel Sarto, que dedicou seu tempo para me orientar e obter os dados experimentais.

Ao Professor Doutor Fernando Vernilli, pelo seu precioso auxílio na confecção e revisão deste trabalho.

Ao Governo Estadual do Estado de São Paulo, que providencia ensino superior de qualidade.

A todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento, me deram oportunidades e acreditaram que pudesse chegar até aqui. Eu devo tudo a vocês.

“Scientia Vincet”

Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.

Isaac Newton

RESUMO

WOJSLAW GIRELLI, G. **Estudo Comparativo dos Efeitos do Choque-Térmico em Concretos Refratários Aplicados em uma Siderúrgica**. 2021. [72]. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Atualmente existe uma necessidade urgente para aumentar a produtividade de aços com teor reduzido de enxofre devido às propriedades físicas superiores que esses materiais possuem. Paralelamente, os concretos refratários são vastamente utilizados na indústria siderúrgica como revestimentos de reatores de pré-tratamento de Ferro-Gusa, sendo relevante destacar que o excesso de manutenção desses revestimentos refratários pode levar ao decaimento da produtividade dos reatores. Um dos principais fatores que degradam a vida útil do revestimento refratário é o fenômeno de choque-térmico. O presente trabalho busca, portanto, avaliar o comportamento de dois concretos refratários de alta alumina (material A1 e material A2). O material A2 apresentou os melhores parâmetros de resistência ao choque térmico, adotados como critério para desempenho, além de acompanhar uma espinelização in-situ, cuja a literatura mostra que essa é uma característica positiva para a resistência à corrosão deste refratário na linha de escória. O principal aporte teórico para elaboração deste trabalho é a Teoria Unificada do Choque Térmico, de Hasselman.

A metodologia adotada para confecção deste trabalho foi uma pesquisa bibliográfica seguida de uma série de experimentações e ensaios, como medição da energia de fratura, ensaio de flexão de três pontos, densidade e porosidade aparentes, módulo elástico dinâmico via *sonelastic*, difratometria de raios x, microscopia eletrônica de varredura, curvas de Hasselman e cálculo dos parâmetros de Hasselman R , R_{st} e R'''' .

PALAVRAS-CHAVE: Ensaio de flexão de três pontos. Concretos refratários. Choque térmico. Caracterização de Materiais. Mecânica da Fratura.

ABSTRACT

WOJSLAW GIRELLI, G. **Comparative Study of the Effects of Thermal Shock on Refractory Concrete Applied in a Steel Mill.** 2021. [68]. Monography (Graduate in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Currently, there is an urgent need to increase the productivity of steels with low sulphur content due to the physical properties these materials have. At the same time, refractory castables are widely used in the steel industry as coatings for pig-iron pre-treatment reactors, and it is important to highlight that excessive maintenance of these refractory linings can lead to a decline in reactor productivity. One of the main factors that degrade the life of the refractory lining is the phenomenon of thermal shock. The present work therefore seeks to evaluate the behavior of two high-alumina refractory castables (material A1 and material A2). The material A2 presents the best parameters of resistance to thermal shock, adopting as a criterion for performance, in addition to following an in-situ spinelization, whose literature shows that this is a positive characteristic for the corrosion resistance of this refractory in the slag line. The main theoretical sustenance for the elaboration of this work is Hasselman's Unified Theory of Thermal Shock. The methodology designed for this work was a bibliographic research followed by a series of tests, such as for the application of fracture energy, three-point bending test, apparent porosity, elastic modulus via sonelastic, x-ray diffractometry, scanning electron microscopy, Hasselman curves and calculation of the Hasselman parameters R , R_{st} and R''' .

KEYWORDS: Three-point bending test. Refractory Concretes. Thermal shock. Materials Characterization. Fracture Mechanics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do fenomeno de spalling seguido por corrosão	15
Figura 2. Ferro-gusa penetrado nas frestas dos tijolos do revestimento refratário	16
Figura 3. Fluxograma representativo do processo de dessulfuração.....	17
Figura 4. Simulação computacional do resfriamento do revestimento da panela vazia.....	18
Figura 5. Esquema representativo da gelificação da sílica coloidal.....	24
Figura 6. Propriedades dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas.	29
Figura 7. Esquema representativo do ensaio de flexão de três pontos.	33
Figura 8. Região de momento flertor constante no ensaio de flexão de três e quatro pontos.	34
Figura 9. Decaimento do MOR para diferentes temperaturas de choque térmico.	41
Figura 10. Esquema representativo da zona de processamento de trincas nos concretos refratários....	45
Figura 11. Fluxograma representativo da metodologia experimental.....	48
Figura 12. Difratometro de Raios X localizado no DEMAR EEL-USP.	50
Figura 13. Forno mufla do DEMAR EEL-USP.	51
Figura 14. Esquema do aparato para medição do módulo elástico.	52
Figura 15. Esquema da seção transversal do corpo de provas entalhado.....	53
Figura 16. Máquina de ensaios universal da EMIC/Instron do DEMAR EEL - USP.	53
Figura 17. Densidade aparente do material A1 antes e depois do tratamento térmico.	55
Figura 18. Porosidade aparente do material A1 antes e depois do tratamento térmico.	56
Figura 19. Densidade aparente do material A2 antes e depois do tratamento térmico.	57
Figura 20. Porosidade aparente do material A2 antes e depois do tratamento térmico.	57
Figura 21. Difratoograma indexado do material A1.	58
Figura 22. Difratoograma indexado do material A2.	59
Figura 23. Amostra da microestrutura do material A1.	60
Figura 24. Amostra da microestrutura do material A2.	61
Figura 25. Variação do módulo elástico inicial do material A1 para diferentes temperaturas de choque térmico.	62
Figura 26. Variação do módulo de elasticidade inicial do material A1 para diferentes temperaturas de choque térmico.	63
Figura 27. Variação do MOR do material A1 para diferentes ciclos térmicos.	64
Figura 28. Variação do MOR do material A2 para diferentes temperaturas.....	65
Figura 29. Curvas carga versus deslocamento do material A1.	66
Figura 30. Curvas carga versus deformação do material A2.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação química dos concretos refratários quanto ao teor de CaO.....	20
Tabela 2. Classes de refratários de alta alumina e suas principais matérias primas.....	21
Tabela 3. Principais propriedades dos produtos refratários.	22
Tabela 4. Composição genérica dos constituintes da mistura dos concretos refratários.....	23
Tabela 5. Composição da bauxita utilizada em cada setor da indústria	28
Tabela 6. Algumas propriedades físicas estimadas por Peretz e Bradt (1983).....	30
Tabela 7. Composição química típica de A1.....	46
Tabela 8. Propriedades físicas de A1.	46
Tabela 9. Composição química típica de A2.....	47
Tabela 10. Propriedades físicas de A2.	47
Tabela 11. Variação volumétrica e perda de massa dos materiais A1 e A2.....	58
Tabela 12. Energia de fratura dos materiais A1 e A2.	66
Tabela 13. Parâmetros R, Rst e R''' dos materiais A1 e A2.....	68

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de Fratura
P	Carga de Fratura
α	Coefficiente de Expansão Térmica
ν	Coefficiente de Poisson
k	Condutividade térmica
ϵ	Deformação Elástica
γ_{wof}	Energia de Fratura
Q	Fluxo de Calor
f_f	Frequência de Flexão em Hz
G	Módulo de Cisalhamento
E	Módulo de Elasticidade
Ed	Módulo de Elasticidade Dinâmico
σ_f	Módulo de Ruptura
R_{eq}	Resistência Equivalente
h	Taxa de Transferência de calor
$\sigma_{térmica}$	Tensão Térmica
ΔT	Variação de temperatura em °C

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVO GERAL	14
1.2 JUSTIFICATIVA	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 DEFINIÇÃO DE UM REFRATÁRIO E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	19
2.3 CONCRETOS REFRATÁRIOS – CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E ESTRUTURA	22
2.4 AGREGADOS REFRATÁRIOS E SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE AGREGADOS	26
2.5 MATÉRIAS PRIMAS REFRATÁRIAS	28
2.5.1 Andalusita	28
2.5.2 Bauxita	28
2.5.3 Coríndon	29
2.5.4 Mulita	30
2.5.5 Espinélio	31
2.6 PRINCIPAIS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MECANISMOS DE FALHA DOS CONCRETOS REFRATÁRIOS.....	32
2.6.1 Mecanismos de falha	32
2.6.2 Módulo de Ruptura (MOR)	33
2.6.3 Módulo de Elasticidade (ME).....	35
2.6.4 Energia de Fratura.....	37
2.7 FUNDAMENTOS DE CHOQUE TÉRMICO	39
2.7.1 Modelo para condução unidimensional	39
2.7.2 Tensões térmicas e choque térmico	40
2.7.3 Resistência ao crescimento de trinca sob choque térmico	41
2.8 ZONA DE PROCESSAMENTO DE TRINCAS NOS CONCRETOS REFRATÁRIOS E INFLUÊNCIA DOS AGREGADOS NA PROPAGAÇÃO DE TRINCAS.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 MATERIAIS.....	46
3.2 MÉTODOS	47
3.2.1 Densidade e Porosidade Aparente	48
3.2.2 Análise de fases cristalográficas por Difratomia de Raios X (DRX)	49
3.2.4 Choque Térmico por ciclagem.....	50
3.2.5 Determinação do Módulo Elástico.....	51
3.2.7 Ensaio de Energia de Fratura (Ywof)	52

3.2.8 Cálculo dos parâmetros de resistência ao choque térmico, dano por choque térmico e resistência à propagação de trincas por choque térmico	54
4 RESULTADOS	55
4.1 DENSIDADE APARENTE, POROSIDADE APARENTE E RETRAÇÃO VOLUMÉTRICA.....	55
4.2. ANÁLISE DE FASES CRISTALOGRÁFICAS.....	58
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	59
4.4. MÓDULO ELÁSTICO (ME).....	61
4.2 MÓDULO DE RUPTURA (MOR)	63
4.6. ENERGIA DE FRATURA (Γ_{WOF})	65
4.7 PARÂMETROS R , R_{ST} E R''''	67
5 CONCLUSÕES.....	69
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Uma siderúrgica de grande porte sofre com o excesso de manutenção oriundo dos fenômenos de choque térmico no revestimento refratário. Esse estudo é motivado pelo desenvolvimento da qualificação de dois concretos refratários de características distintas com o intuito de verificar a possibilidade de substituição dos tijolos refratários originais, utilizados como revestimento refratário.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento dos concretos refratários aluminosos e de alta alumina, bem como determinar os parâmetros de resistência ao choque térmico, ou seja, R , R_{st} e R''' .

Aplicar os conhecimentos adquiridos na graduação, bem como as técnicas experimentais, para a resolução de problemas e contribuição para trabalhos dentro da área de refratários.

Conduzir experimentações que levem à medição de características dos refratários a partir das técnicas de medição por:

- a) Densidade e Porosidade Aparentes;
- b) Difractometria de Raios X;
- c) Microscopia Eletrônica de Varredura;
- d) Ensaio de Flexão em três Pontos;
- e) Trabalho de Fratura (Wof);
- f) Ciclos térmicos;
- g) Módulo Elástico (Excitação por pulso).

Realizar, após as caracterizações supramencionadas, a escolha do material mais adequado para aplicação em processos siderúrgicos sob condições bruscas de aquecimento e resfriamento do revestimento refratário.

1.2 JUSTIFICATIVA

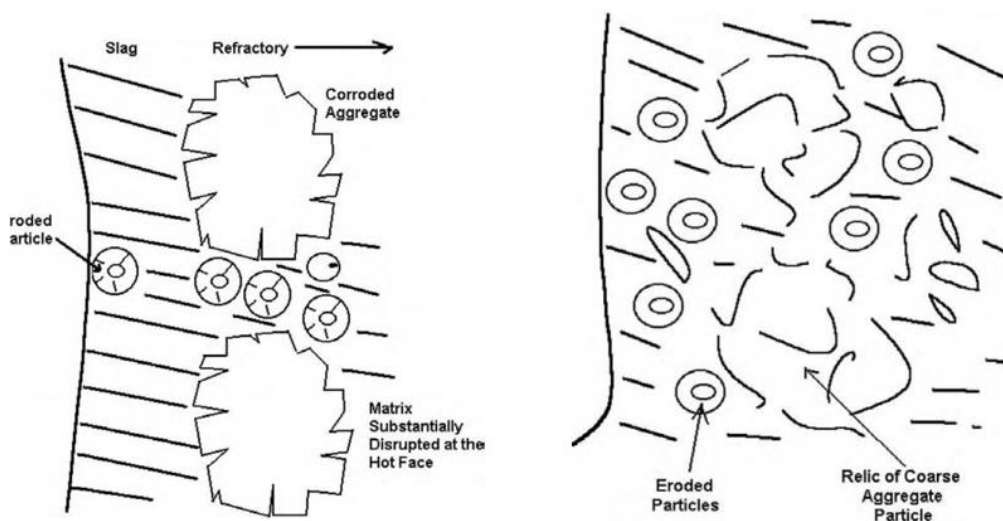
A produtividade das panelas ou carros-torpedo está diretamente ligada à durabilidade do revestimento refratário, de forma que a menor necessidade de manutenção desses revestimentos implica na maior produtividade do reator. Assim, os refratários são de suma importância para a manutenção das tecnologias que serão responsáveis pela amplificação da produtividade desses reatores. Inclusive, a indústria siderúrgica é responsável pelo consumo de 70% da produção mundial de materiais refratários (MOURÃO, 2011).

O fenômeno de choque-térmico é um grande responsável pela danificação da integridade física dos revestimentos refratários, e o presente trabalho busca entender a forma que dois concretos refratários de alta alumina se comportam, do ponto de vista mecânico, quando sujeitos à choques térmicos.

O principal efeito físico do choque-térmico é o lascamento (*spalling* termo-mecânico), que atua como um acelerador para o fenômeno de corrosão e pode reduzir drasticamente as propriedades mecânicas do material. Os refratários sofrem, geralmente, efeitos combinados que podem acelerar ainda mais a deterioração das características desenhadas para a sua aplicação.

A Figura 1, a seguir, é um esquema representativo do fenômeno de *spalling* seguido por corrosão.

Figura 1. Esquema representativo do fenômeno de *spalling* seguido por corrosão



Fonte: Adaptado de (BROSNAN, 2004)

Uma siderúrgica de grande porte realiza seu pré-tratamento de desulfuração em um reator do tipo Panela cujo revestimento refratário é formado por tijolos. Neste contexto, pode-se destacar as seguintes problemáticas:

- a) Elevado tempo armazenando ferro-gusa;
- b) Penetração de ferro gusa nas frestas dos tijolos refratários (Figura 2);
- c) Elevado tempo com panela vazia (Figura 3 e Figura 4);
- d) Impossibilidade de investimento em pré-aquecedores;
- e) Elevado tempo de manutenção dos tijolos de segurança.

A seguir são apresentadas as referidas situações que ocorrem com os reatores a partir dos processos de dessulfuração na siderúrgica pesquisada.

Figura 2. Ferro-gusa penetrado nas frestas dos tijolos do revestimento refratário

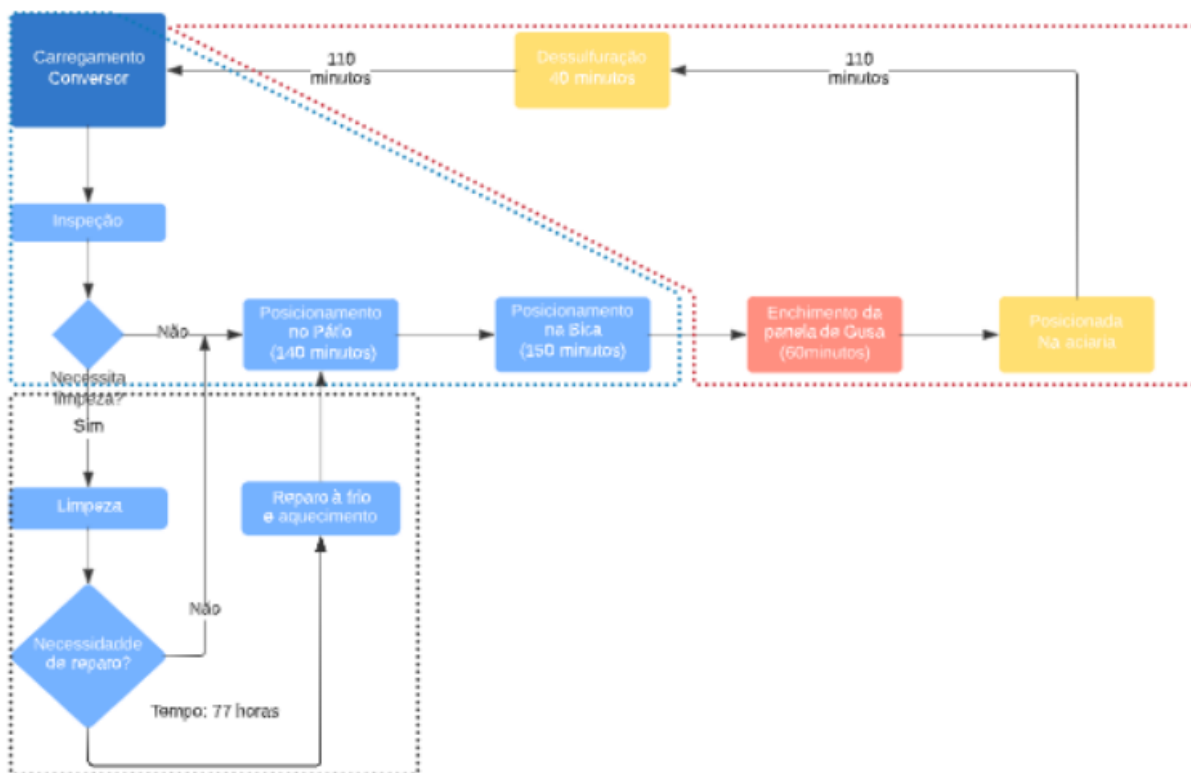


Fonte: Acervo pessoal de Michel Sarto

As Figuras 3 e 4 demonstram a condição de elevado tempo de panela vazia. A Figura 3 é um fluxograma representativo do processo de dessulfuração que ocorre nessa siderúrgica, onde é possível observar que, entre as etapas de posicionamento no pátio e posicionamento na bica, são necessárias aproximadamente 5 horas. A Figura 4 é oriunda de uma simulação via

Elementos Finitos, na qual é possível perceber que o revestimento refratário é resfriado aproximadamente 400°C enquanto a panela está vazia durante as 5 horas anteriormente mencionadas.

Figura 3. Fluxograma representativo do processo de dessulfuração



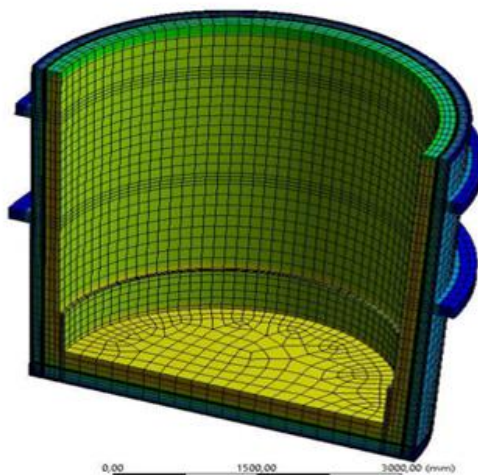
Fonte: Acervo pessoal de Michel Sarto

Figura 4. Simulação computacional do resfriamento do revestimento da panela vazia

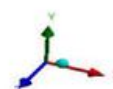
10 minutos vazia

B: Transient Thermal
Temperature
Type: Temperature
Unit: °C
Time: 590,91
17/06/2019 09:21

1499,1 Max
1345,7
1192,2
1038,8
885,32
731,86
578,4
424,95
271,49
118,04 Min



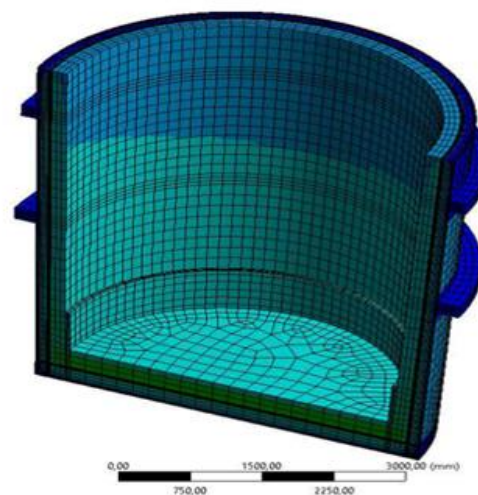
ANSYS
2019 R1



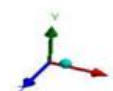
6 horas vazia

B: Transient Thermal
Temperature
Type: Temperature
Unit: °C
Time: 21064
17/06/2019 09:32

1499,1 Max
1345,7
1192,2
1038,8
885,32
731,86
578,4
424,95
271,49
118,04 Min



ANSYS
2019 R1



Fonte: Acervo pessoal de Michel Sarto

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 DEFINIÇÃO DE UM REFRAATÁRIO E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

Materiais refratários são caracterizados por um conjunto de propriedades as quais os levam a serem resistentes mecanicamente, termicamente e quimicamente em temperaturas consideradas elevadas. A ASTM C71 - 2018 considera que um material capaz de operar em temperaturas maiores que 538°C e manter sua integridade física e química é, por sua vez, um material refratário. (ASTM C71, 2018; BARNERJEE, 2004; CRISTANTE NETO, 2019)

Além disso, as indústrias das quais os refratários são vastamente aplicados variam como as indústrias do petróleo, processos de manufatura de vidros e, principalmente, a indústria da siderúrgica, onde os refratários são empregados em diversas operações unitárias como no *Blast Oxygen Furnace* (BOF), *Electric-Arch Furnace* (EAF), Carro-Torpedo e Panela de Gusa. A indústria siderúrgica é a principal consumidora de materiais refratários, sendo quase 70% dos refratários destinados a ela. É sensato concluir que as propriedades requeridas para os refratários irão variar de acordo com sua respectiva aplicação e o contexto da operação unitária. (BARNERJEE, 2004)

A primeira classificação dos refratários está dividida em dois grandes grupos relativos à sua morfologia: formados (ou tijolos) e os não-formados, também chamados de monolíticos (concretos). Os refratários também podem ser classificados sob o ponto de vista térmico como densos e isolantes. Quimicamente, podem ser classificados quanto ao caráter químico como ácidos, neutros ou básicos; e quanto à composição, podem ser classificados em diversas classes, dependendo do sistema de óxidos envolvidos na sua formulação. Os concretos, foco da discussão deste trabalho, podem ser classificados quanto ao tipo de ligante e seus respectivos teores. (ASTM C401, 2012; ASTM C71, 2018; BARNERJEE, 2004; CRISTANTE NETO, 2019).

O teor de CaO é uma das formas realizar uma classificação dos refratários (particularmente dos concretos, objeto de estudo deste trabalho) pois este material atua como ligante. Dessa forma, existem quatro classificações relativas à composição química, baseadas

no teor de CaO apresentadas na Tabela 1 (ASTM C401, 2012; ASTM C71, 2018; CRISTANTE NETO, 2019).

Tabela 1. Classificação química dos concretos refratários quanto ao teor de CaO.

Classificação do Refratário	Teor de CaO proveniente do cimento
Sem cimento (NCC)	$\leq 0,2\%$
Ultra baixo teor de cimento (ULCC)	$> 0,2\% \text{ e } \leq 1,0\%$
Baixo teor de cimento (LCC)	$> 1,0\% \text{ e } \leq 2,5\%$
Concreto convencional (CC)	$> 2,5\%$

Fonte: Adaptado de ASTM C401 (2012)

O caráter químico é uma classificação que merece uma atenção especial. Seu princípio é justamente a reatividade de um determinado refratário com escórias e banho metálico. Um refratário ácido é capaz de absorver mais íons O^{2-} , enquanto uma escória básica possui uma forte tendência a ceder íons O^{2-} para o banho metálico/escória.

Essa característica é de fundamental entendimento para correta compreensão dos fenômenos de corrosão e dissolução em um sistema refratário siderúrgico. Refratários neutros são resistentes quimicamente ao ataque de escórias e fluxos tanto ácidos como básicos, em elevadas temperaturas.

Em escala industrial, o caráter químico pode ser expresso através do cálculo da basicidade do refratário (Parâmetros B2 e B4), expressa pela Equação 1 e Equação 2. Caso o valor resultante das Equações 1 e 2 seja maior que a unidade, o material possui um caráter básico, se menor que a unidade o material é ácido.(ASTM C401, 2012; ASTM C71, 2018; CRISTANTE NETO, 2019)

$$B2 = \frac{[CaO]}{[SiO_2]} \quad (1)$$

$$B4 = \frac{[CaO] + [MgO]}{[SiO_2] + [Al_2O_3]} \quad (2)$$

Os refratários utilizados nas aciarias são diferentes dos refratários utilizados na redução, pois a natureza da escória e metal são bastantes distintas. Para os refratários aplicados na redução, o sistema de alumina e sílica é amplamente utilizado, enquanto que na aciaria são utilizados os materiais à base de magnésia, devido à compatibilidade com os sistemas líquidos presentes.

Os refratários de alumina e sílica são comumente classificados quanto à sua composição da seguinte maneira (ASTM C401, 2012):

1. Sílico-aluminoso ($15\% < Al_2O_3 < 50\%$);
2. Aluminoso ($50\% < Al_2O_3 < 85\%$);
3. Alta alumina ($Al_2O_3 > 85\%$).

Em cada faixa composicional existem alterações quanto à matéria prima e as fases mineralógicas presentes, como apresentado na Tabela 2. Outros parâmetros são importantes, tais como o sistema ligante, o tipo de aditivo, antioxidantes, e para o caso dos monolíticos, é importante saber a forma de aplicação.

Tabela 2. Classes de refratários de alta alumina e suas principais matérias primas.

Teor de Alumina	Matéria Prima	Mineralogia predominante do refratário
50%	Cerâmicos queimados.	Mulita, sílica livre/vítrea.
50% - 60%	Minerais de alumina e cerâmicos queimados; bauxita e argila.	Mulita, sílica vítrea e sílica livre.
70%	Argila bauxítica; bauxita calcinada e argila.	Mulita, coríndon e vidro.
80% - 85%	Bauxita calcinada.	Coríndon, mulita e vidro.

Maior que 90%	Agregados de alumina tabular ou fundida.	Coríndon, mulita e vidro.
---------------	---	---------------------------

Fonte: Adaptado de (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000)

2.3 CONCRETOS REFRAATÓRIOS – CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E ESTRUTURA

Os refratários monolíticos podem ser classificados também quanto à forma de aplicação, como por exemplo: argamassas, massas plásticas, massa de socar, concretos bombeáveis, vertidos e misturas para projeção, sendo que cada aplicação necessita de uma característica distinta das demais. A Tabela 3 descreve as principais propriedades dos materiais refratários (BARNERJEE, 2004).

Tabela 3. Principais propriedades dos produtos refratários.

Natureza da propriedade	Exemplos:
Física e mecânica	Densidade e Porosidade, resistência à compressão/tração em temperatura ambiente, módulo de ruptura (MOR) à quente, resistência à abrasão.
Térmicas	Expansão térmica, resistência ao choque térmico, condutividade térmica, difusividade térmica.
Químicas	Resistência à corrosão; estabilidade química;

Fonte: Adaptado de (BARNERJEE, 2004)

Os concretos são objeto de estudo deste trabalho e, portanto, o foco da discussão será dado a estes materiais. Estes materiais são resultantes, necessariamente, de uma combinação de agregados, agentes finos, ligantes, aditivos e, ao adicionar uma certa quantidade de água e inseri-los num molde, através do mecanismo de cura, essa mistura irá adquirir a resistência mecânica

apreciável e formato geométrico correto para uma determinada aplicação (ASTM C71, 2018; CRISTANTE NETO, 2019).

Os aditivos constituirão a matriz do material e seus agregados são, analogamente, o “esqueleto” do material (KRIETZ, 2004). A Tabela 4 apresenta uma composição generalista para formulação de concretos refratários.

Tabela 4. Composição genérica dos constituintes da mistura dos concretos refratários.

Constituinte	Contribuição à composição
Agregados	40 – 80%
Modificadores	5 – 30%
Ligantes	2 – 50%
Adendos (<i>Admixtures</i>)	Menor que 1%

Fonte: Adaptado de (BARNERJEE, 2004)

Geralmente, o ligante utilizado para os concretos refratários são os Cimentos Aluminato de Cálcio, conhecidos como CAC. Os ligantes são responsáveis pela amplificação da resistência mecânica durante o processo de cura, que é a reação do cimento com a água com objetivo de iniciar núcleos cristalinos de hidratos de aluminato de cálcio. O CAC, ao ser hidratado, sofre dissolução e quando essa dissolução atinge seu ponto de saturação, o processo de crescimento é iniciado através da nucleação de núcleos cristalinos de aluminato de cálcio, fase responsável pela rigidez mecânica destes materiais. Essa mistura de agregados, agentes ligantes (cimento) e água, quando ocorre a completa hidratação do CAC, é denominada verde (BARNERJEE, 2004; CRISTANTE NETO, 2019).

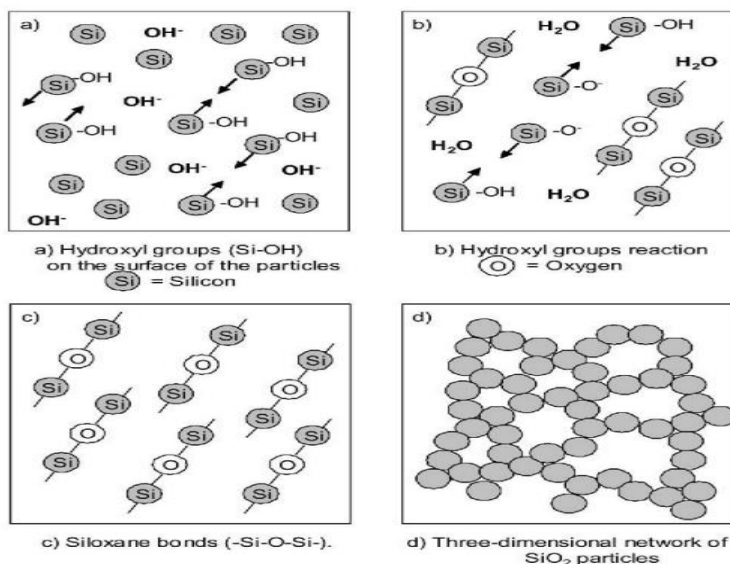
Além do cimento, a sílica coloidal é um material vastamente utilizado como agente ligante. Esse material consiste, basicamente, em uma suspensão de partículas nanométricas de sílica. Com a devida utilização de um agente gelificante e dispersante, essas partículas em suspensão criam uma rede tridimensional interconectada (gelificação do sol). A utilização da sílica coloidal como agente ligante gera algumas diferenças em termos de propriedades físicas e processamento do concreto, quando comparado à utilização do cimento de aluminato de cálcio como agente ligante. A adição de CaO e MgO, como agentes gelificantes, aciona um mecanismo

de remoção de hidroxilas da superfície da sílica pela formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BAYOUMI; EWAIS; EL-AMIR, 2021; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

Primeiramente, pode-se destacar que a utilização de sílica coloidal requer um tempo de mistura do concreto menor, além de que a temperatura e tempo de cura têm pouca influência durante a etapa de cura do concreto ligado à sílica coloidal. Como mencionado anteriormente, a utilização do CAC leva à formação de fases hidratadas, fenômeno que não ocorre com a sílica coloidal, gerando um material com maior permeabilidade e porosidade (prejudicial para as propriedades mecânicas). Será detalhado posteriormente, mas a porosidade e permeabilidade oriunda da utilização de sílica coloidal facilitará o processo de secagem e diminuirá o risco de explosão. É justamente durante a secagem que a gelificação ocorre, onde as hidroxilas (OH^-), anexadas à superfície das partículas de sílica em suspensão, geram ligações de siloxano (Si-O-Si), resultando na rede tridimensional anteriormente citada (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

É possível concluir que a absorção de água em sistemas ligados à sílica coloidal ocorrem na própria estrutura do material a partir da adição de um agente gelificante, de forma que essa absorção leva a uma formação de poros muito menores que os poros comumente formados pela utilização do CAC como agente ligante do concreto refratário (BAYOUMI; EWAIS; EL-AMIR, 2021; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). A Figura 5 apresenta um esquema do mecanismo de gelificação da sílica coloidal.

Figura 5. Esquema representativo da gelificação da sílica coloidal



Fonte: Adaptado de (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010)

Partindo deste princípio, as operações unitárias que garantem as propriedades de trabalho dos concretos refratários são conhecidas como hidratação, desidratação e sinterização. Suas principais diferenças estão nos fenômenos químicos, físicos e a temperatura da qual tais operações ocorrem. (CRISTANTE NETO, 2019; GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007; LEE ET AL, 2001)

As três operações citadas anteriormente garantem a transformação da microestrutura de forma que esta atinja uma configuração ideal de trabalho. A primeira operação, conhecida como hidratação, consiste na dissolução do cimento em Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$, a partir da adição de uma certa quantidade de água, até que a saturação seja atingida, dando abertura para o processo de iniciação dos núcleos cristalinos de hidratos de aluminato de cálcio, que cresceram e, dessa forma, formarão uma rede interconectada cristalina responsável por conferir a resistência mecânica à verde do concreto. (CRISTANTE NETO, 2019; GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007; LEE ET AL, 2001)

Um tratamento térmico entre 100°C - 600°C é efetuado no verde com a finalidade de remover os hidratos remanescentes, assim como a água de cristalização, criando poros, que por sua vez, são capazes de crescer e coalescerem, diminuindo a resistência mecânica do material. Essa operação unitária é conhecida como desidratação. (CRISTANTE NETO, 2019; LEE ET AL, 2001)

É durante a etapa de desidratação – ou secagem – que as primeiras características microestruturais do material começam a se definir, tornando esta operação altamente importante e delicada. Quando efetuada de forma inadequada, pode trazer consequências não só à integridade do material, mas comprometendo questões de segurança do trabalho. (ARNOSTI JR.; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999)

A saída da água de cristalização do interior do material deve ser realizada com cautela. Parâmetros, como taxa de aquecimento, devem ser controlados para que a pressão referente à saída da água somada com a contração da peça não cause trincas e fissuras na superfície do material e até mesmo o risco de explosão (ARNOSTI JR.; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999). Além disso, a eliminação da água de cristalização gera poros, que crescem e podem coalescerem (CRISTANTE NETO, 2019; LEE ET AL, 2001). Como citado anteriormente, a

utilização da sílica coloidal como agente ligante facilita a etapa de secagem e a torna mais segura, reduzindo o risco de explosão.

Após a desidratação, é necessário amplificar a resistência mecânica do material resultante. Dessa forma, um tratamento térmico em temperaturas superiores à 900°C deve ser efetuado para que as ligações cerâmicas entre os diferentes materiais que compõe o concreto desidratado possam ocorrer. Dessa forma, a porosidade diminui verificando-se o aumento da resistência mecânica após a conclusão dessa etapa, conhecida como sinterização. (CRISTANTE NETO, 2019; LEE ET AL, 2001)

2.4 AGREGADOS REFRATÁRIOS E SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE AGREGADOS

Existem uma grande variedade de agregados passivos de serem utilizados e, sendo assim, é possível combinar dois ou mais agregados com o objetivo de adquirir as propriedades químicas, físicas e mineralógicas do concreto refratário. (KRIETZ, 2004)

Além dos agregados, é comum a utilização de *Fillers* (Modificadores) com o objetivo de se alcançar o empacotamento desejado, inclusive, induzir outras propriedades desejadas como, por exemplo, melhor controle de expansão térmica e modificação de propriedades químicas/mineralógicas. Os Modificadores podem ser utilizados numa granulometria fina dos mesmos materiais utilizados como agregados ou até mesmo de outros minerais com a finalidade de ajustar a composição química. (KRIETZ, 2004)

O dimensionamento do tamanho e distribuição de partículas de agregados e modificadores não é somente importante apenas para se alcançar a densidade do material e resistência mecânica desejada do produto final em serviço, mas também influi na reologia da mistura visando a melhoria do processo de aplicação desse material. Além disso, o comportamento da mistura do concreto, consumo de água, velocidade de secagem e fluência em altas temperaturas são exemplos de parâmetros altamente influenciados pelas distribuições de agregados finos e grosseiros. (PILEGGI et al., 2003)

Em suma, o sistema aleatório possui agregados medidos (*mesh*) em uma distribuição ampla e posteriormente os modificadores são adicionados visando adquirir as propriedades físicas e reológicas desejadas, além da distribuição adequada de tamanho de partícula. Esse

sistema é comumente utilizado para refratários densos e leves, onde a reologia recomendada é obtida entre 8-15% de água, resultando em porosidade de 22-30% pós-queima.

Com o intuito de reduzir a demanda de água e minimizar a porosidade, maximizando o contato entre as partículas para alcançar a reologia adequada, o sistema ordenado é aplicado. A prática do sistema ordenado é capaz de amplificar os mecanismos de ligação e resistência à fratura. (KRIETZ, 2004)

Há dois métodos de empacotamento dentro do sistema ordenado propostos por Furnas entre 1920 e 1930 (SARKAR, 2016). Primeiramente, o sistema ordenado *Gap Sizing* é baseado na mistura de dois ou mais tamanhos de partículas distintos de forma que há uma grande diferença nos tamanhos de partículas entre os agregados empregados. No entanto, é necessidade de realizar uma vibração mais intensa para adquirir a reologia e trabalhabilidade recomendados (FURNAS, 1931; SARKAR, 2016). Via de regra, esse sistema é capaz conferir um baixo fluxo reológico para a instalação do material na linha. Contudo, de fato, sistemas ordenados *Gap Sizing* são capazes de reduzir os teores de água e porosidade pós queima em até 3.5% e 10%, respectivamente. Além de apresentar boa resistência ao choque térmico. (HOMENY; BRADT, 1985; KRIETZ, 2004)

No sistema ordenado *Continuous Sizing*, os agregados são adicionados de forma que suas respectivas medidas em *mesh* sejam próximas umas das outras, configurando o uso de muitas frações de agregados diferentes e, desse modo, caracterizando uma curva de distribuição contínua (FURNAS, 1931; SARKAR, 2016). As principais vantagens deste sistema são a aquisição de uma boa reologia em teores relativamente baixos de água e boa compactação com baixa contração e alta resistência. (SARKAR, 2016)

De fato, a distribuição de tamanho de partículas é relevante tanto para refratários formados como os não-formados. Porém, essa aproximação é mais crítica quando se trata de concretos refratários, pois estes materiais devem satisfazer duas propriedades opostas: Fluxo reológico e compactação.

Distribuições de tamanho de partícula contínuas de sistemas são empregadas primariamente em concretos refratários avançados devido suas várias vantagens como redução da demanda de água, transmissão das características reológicas necessárias para instalação (como fluxo vibratório/tixotrópico ou fluxo livre/auto-nivelante), minimizando porosidade e

maximizando o contato entre as partículas para amplificar as ligações e otimizar o desenvolvimento da resistência em concretos (SARKAR, 2016).

2.5 MATÉRIAS PRIMAS REFRATÁRIAS

2.5.1 Andalusita

A andalusita é um aluminossilicato, de estrutura cristalina ortorrômbica, de origem natural apresenta propriedades interessantes para os refrataristas. Além de apresentar boa estabilidade química e baixo coeficiente de expansão térmico, este material também apresenta boa resistência mecânica em temperaturas relativamente elevadas ($>1000^{\circ}\text{C}$), e ainda, possui o potencial de ser transformada em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). No entanto, transformações de fase que ocorram em temperaturas maiores que 1200°C podem causar um decaimento das propriedades da andalusita material em algumas aplicações, pois há a formação de uma fase líquida antes e durante a transformação. (CRISTANTE NETO, 2019; TAYLOR, 1933)

2.5.2 Bauxita

Bauxita é um mineral, de caráter heterogêneo, composto principalmente por hidróxidos de alumínio. O mineral pode ser utilizado em diversas aplicações na indústria, de acordo com sua composição química e mineralógica. Cerca de 90% da produção mundial de bauxita está destinada a fabricação de alumina para a posterior redução para alumínio metálico (85%). O restante da produção é despendido nos setores de refratários, abrasivos, cimentos e químicos. A Tabela 5 mostra a composição da bauxita utilizada em diversos setores da indústria.

Tabela 5. Composição da bauxita utilizada em cada setor da indústria

Composição (%m)	Metalúrgica	Química	Cimento	Abrasivo	Refratária
Al ₂ O ₃	45 – 55	40 – 60	45 – 55	80 - 88	Mín. 85
SiO ₂	0 – 15	5 – 18	Máx. 6	Máx. 5	Máx. 11
TiO ₂	0 – 6	0 – 6	2 – 4	2 - 5	Máx. 3,5

Fe ₂ O ₃	5 – 30	Máx. 4	20 - 30	2 - 5	Máx. 2,5
--------------------------------	--------	--------	---------	-------	----------

Fonte: Adaptado de (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000)

A Bauxita para aplicações refratárias deve apresentar elevado teor de alumina, maior que 86,5% pós calcinação (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000). Deve-se buscar baixos teores de impurezas como ferro (teor máximo de óxido de ferro pós calcinação de 2,5%), titânia e álcalis. Na Figura 6 estão mostradas as propriedades físicas dos principais minerais de alumínio contidos na bauxita. As exigências para a bauxita refratária estão longe de serem atingidas nas bauxitas comuns, e a região onde apresenta essas características está, na sua maior parte, restrita à China, Guiana e Brasil (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000)

A Alumina para refratários pode ser obtida inicialmente pela calcinação de uma bauxita refratária. Neste processo ocorre: (1) a perda de água livre ou combinada, (2) reações no estado sólido convertendo argilas e provocando a mulitização e (3) a formação de coríndon em parte da alumina, enquanto outra reage com a sílica.

Figura 6. Propriedades dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas.

Minerais de alumínio contidos nas bauxitas.			
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula química	Al(OH) ₃ - γ	AlOOH - γ	AlOOH - α
Al ₂ O ₃ :H ₂ O	1: 3	1: 1	1: 1
Sistema cristalino	Monoclínico	ortorrômbico	ortorrômbico
Dureza Moh	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	Al ₂ O ₃ - χ	Al ₂ O ₃ - γ	Al ₂ O ₃ - α
Solubilidade (g Al ₂ O ₃ /L) (*)	128	54	Insolúvel
(*) Em solução de Na ₂ O a 100 g/L, a 125 °C.			
Bauxita não Metalúrgica		Bauxita Metalúrgica	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
Fe ₂ O ₃	2,5 (máx.)	Fe ₂ O ₃	11 - 12
SiO ₂	5 - 7	SiO ₂	< 4,0
Al ₂ O ₃	50	Al ₂ O ₃	> 48
Densidade aparente > 3		Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

Fonte: Adaptado de (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000)

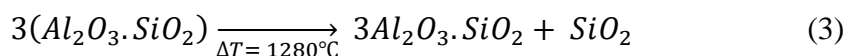
2.5.3 Coríndon

O coríndon, ou alfa alumina (Al₂O₃), é um material vastamente utilizado nas mais

diversas áreas da indústria e pesquisa, podendo ser sintetizada através de técnicas como eletrofusão ou, até mesmo, sinterização. É uma fase com sistema hexagonal pertencente a classe escalenoédica hexagonal, que não apresenta clivagem. Sua temperatura de fusão acima de 2000°C lhe ajuda a garantir excelente refratariedade. O coríndon possui alta resistência mecânica e à abrasão, alto coeficiente de expansão e condutividade térmica, quando comparado à mulita, matéria prima que será discutida na seção 2.5.4. (CRISTANTE NETO, 2019)

2.5.4 Mulita

A mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ou $2Al_2O_3SiO_2$) é um material cuja suas propriedades termomecânicas são extremamente atraentes para inúmeras aplicabilidades no campo das cerâmicas avançadas. Por sua é rara incidência na natureza, usualmente este material é sintetizado através da transformação de aluminossilicatos, como cianita, andaluzita e silimanita, e argilo minerais, através da fusão de sílica com alumina em temperaturas superiores à 1280°C, transformação expressa pela seguinte reação expressa pela Equação 3. Além disso, a reação mostra que uma quantidade maior de mulita é formada, aproximadamente 75%, enquanto o restante é sílica. (CRISTANTE NETO, 2019; GARCIA, 2010)



Este material possui boa resistência mecânica em temperaturas inferiores à 1800°C (ponto de fusão da mulita), elevado ponto de fusão, resistência a fluência apreciável, boa estabilidade química, baixa condutividade e coeficiente de expansão térmica. (CRISTANTE NETO, 2019)

Peretz e Bradt (1983) estimaram as propriedades físicas destes materiais. Os resultados estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6. Algumas propriedades físicas estimadas por Peretz e Bradt (1983).

Material	Módulo Elástico - E (GPa)	Densidade	Coeficiente de Dilatação Térmica
Andaluzita	164	3,18	8,38

Conrindon	403	4,00	8,12
Mulita	164	3,16	5,33

Fonte: Adaptado de (BRADT; PERETZ, 1983)

2.5.5 Espinélio

Entre temperaturas de 1100 °C e 1400 °C, uma reação entre magnésia e alumina ocorre dando origem a uma fase denominada espinélio (MgAl_2O_4) que possui propriedades relevantes do ponto de vista de sua refratariedade, além de alta resistência à corrosão e erosão, mecânica e estabilidade química apreciável. O espinélio pode ser utilizado de forma que seja adicionado, em estado pré-formado, tanto na mistura do concreto, como matéria prima, como também pode ser formado *in-situ* através da adição de magnésia, que entre 1100 °C e 1400°C reagirá com a alumina reativa presente na matriz do concreto refratário. No entanto, os concretos cuja formação *in-situ* de espinélio é passível de ocorrer possuem maior variação volumétrica que os concretos do sistema alumina-espinélio (concretos com espinélio pré-formado), fato que pode ser benéfico para amplificação da resistência ao choque térmico por meio da tenacificação por constrição (NEVES et al., 2017).

Além do que foi exposto, o principal motivo que leva a formação do espinélio *in-situ* ser benéfica para o revestimento refratário, é sua capacidade “competir”, durante sua formação *in-situ*, com a degradação/corrosão da alumina. A estrutura cristalina do espinélio também torna este material resistente a corrosão é sua própria estrutura cristalina cúbica com células unitárias que contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. O Mg^{2+} está posicionado em 1/8 dos sítios tetraédricos, enquanto o Al^{3+} ocupa metade dos sítios octaédricos. É justamente pela quantidade apreciável de sítios não ocupados que explica a performática deste material em solicitações de corrosão/degradação na linha de escória do reator, pois esses sítios podem ser ocupados por íons cedidos pela escória sem que o espinélio apresente alterações em sua estrutura. O espinélio também é anfótero, sendo resistente à corrosão na presença tanto de escórias básicas como também ácidas (SAKO; PANDOLFELLI, 2014).

2.6 PRINCIPAIS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MECANISMOS DE FALHA DOS CONCRETOS REFRAATÓRIOS

2.6.1 Mecanismos de falha

A natureza compósita dos materiais refratários coloca os mecanismos de fratura destes materiais mais próximo dos materiais compósitos que das cerâmicas, mesmo os materiais cerâmicos de tamanho fino de grão e cerâmicos estruturais de alta resistência. Dessa forma, os materiais refratários comerciais podem ser compreendidos como materiais compósitos dinâmicos de alta-tecnologia. (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

Ataque químico e fratura são os dois principais modos de falha dos revestimentos refratários de reatores industriais. A fratura pode ocorrer de muitas formas, do simples carregamento do reator com, por exemplo, metal bruto fundido, até mesmo decorrente de tensões térmicas (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). Neste último caso, os ciclos de resfriamento ou aquecimento geram tensões térmicas capazes de propagar trincas existentes no revestimento.

Como citado anteriormente, no caso dos concretos refratários, o risco de explosão oriundo do aprisionamento de umidade no interior de revestimento é uma grande preocupação.(ARNOSTI JR.; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

Apesar dos claros riscos relativos à fratura dos refratários, este fenômeno não necessariamente é catastrófico. Sendo assim, o choque térmico pode se limitar apenas ao estilhaçamento (*spalling*) da superfície do revestimento ou no desenvolvimento da zona de processamento de trincas pré-existentes, levando à diminuição abrupta do tempo de campanha do revestimento, mas ainda não configura uma falha catastrófica. Além disso, as duas superfícies da trinca podem serem mantidas unidas por conta das tensões de compressão existentes no revestimento refratário, tensões oriundas justamente da expansão térmica do revestimento enquanto opera sob elevadas temperaturas.(CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

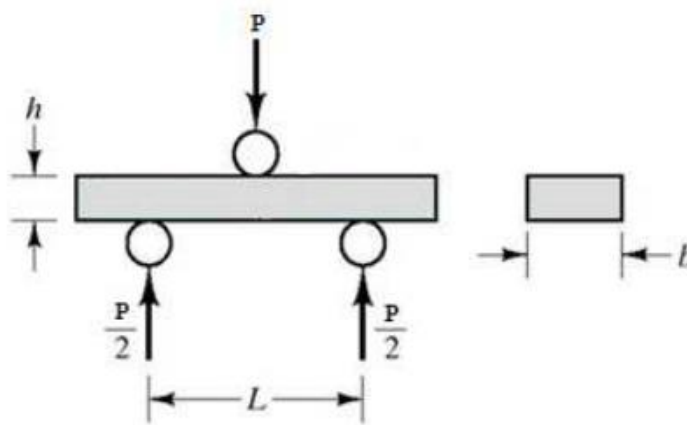
2.6.2 Módulo de Ruptura (MOR)

A resistência dos refratários, frequentemente chamada de Módulo de Ruptura (MOR), é usualmente medida através do ensaio de flexão de três pontos ou quatro pontos (BRADT, 1993; CRISTANTE NETO, 2019; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003), o MOR pode ser expresso pela Equação 4:

$$\sigma_f(MOR) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4)$$

Onde σ_f (MPa) é o módulo de ruptura obtido através do ensaio de flexão de três pontos, L (m) é o comprimento do corpo de prova, b (m) a largura do corpo de prova, h (m) a altura do corpo de prova e a carga de fratura é P (N). Ela especifica a tensão na base do corpo de prova flexionado. A flexão do corpo de prova causa um estado de tensão tal que a carga aplicada na superfície superior do corpo de prova causa tensões de compressão na direção perpendicular à essa carga, fazendo com que ocorra componentes de tração na superfície inferior do corpo de prova. A Figura 7 ilustra o ensaio de flexão de três pontos.

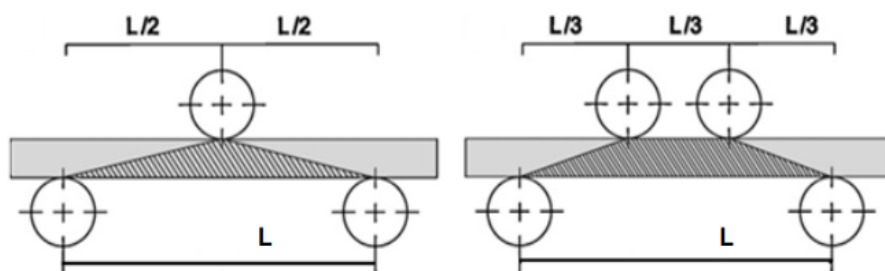
Figura 7. Esquema representativo do ensaio de flexão de três pontos.



Fonte: Adaptado de (GARCIA, 2010)

Ao utilizar um ou dois roletes de carga, configura-se o ensaio de tração de três pontos e quatro pontos, respectivamente. A principal diferença entre os dois métodos é a existência de uma região maior, que está sujeita à um momento fletor constante, entre os dois pontos de aplicação da carga, no caso do ensaio de flexão de quatro pontos, resultando numa maior probabilidade de encontrar uma falha crítica e gerando um menor valor médio de MOR, assim como um menor desvio padrão quando comparamos um mesmo número de amostras do ensaio de quatro e três pontos. (BARSOUM, 2002; CRISTANTE NETO, 2019; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; GARCIA, 2010) A Figura 8 ilustra a região da qual a falha crítica está sujeita a ocorrer.

Figura 8. Região de momento fletor constante no ensaio de flexão de três e quatro pontos.



Fonte: Adaptado de (GARCIA, 2010)

Embora cerca de 80% a 90% da resistência dos refratários tenha sido medida e reportada na literatura científica utilizando a Equação 4, essa aproximação não é suficiente para fornecer dados precisos. Fatores como a preparação da amostra, distribuição e tamanho de defeitos no refratário e a taxa da qual a carga é aplicada durante o teste dificultam a obtenção de uma medida precisa. Além disso, é importante entender que a Equação 4 pode ser aplicada somente quando o comportamento tensão-deformação está configurada no regime linear-elástico (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003) .

Embora não seja objeto de discussão deste trabalho, é importante ressaltar que alguns pesquisadores desenvolveram um apreço por um ensaio de determinação indireta da curva tensão-deformação, o chamado Teste Brasileiro, ou ensaio de compressão diametral. Nesse ensaio, um cilindro (corpo de prova) tem seu centro perfeitamente alinhado e é solicitado sob compressão (CARMONA; AGUADO, 2012; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

2.6.3 Módulo de Elasticidade (ME)

A princípio, os átomos estão configurados em suas respectivas posições de equilíbrio na rede cristalina. Quando uma tensão externa é submetida em um determinado corpo, os átomos que compõe este corpo respondem de forma que sejam deslocados de suas posições originais e sofrerem tensões de repulsões no caso de uma tensão compressiva, ou tensões de atração, caso seja aplicada uma força compressiva. Neste estado, a deformação recorrente é configurada como elástica, pois caso essa força seja removida, os átomos retornam às suas respectivas posições originais. Dessa forma, ao atingir uma força máxima, as ligações entre os átomos são rompidas de forma que o regime elástico não exista mais, abrindo margem para o regime plástico de deformação que, ao contrário do regime elástico, é uma deformação irreversível. (BARSOUM, 2002)

Matematicamente, o módulo de elasticidade é representado pela inclinação da curva tensão-tensão deformação, descrita pela Equação 5.

$$\sigma = E\epsilon \quad (5)$$

Fisicamente, o parâmetro E é o módulo de elasticidade (GPa) e é uma medida da resistência à pequenos distanciamentos entre os átomos do material, σ (MPa) a tensão no material e ϵ (adimensional) é a deformação elástica durante a aplicação da tensão. (BARRY, C.C.; GRANT, 2007; BARSOUM, 2002; CRISTANTE NETO, 2019)

Um corpo prismático, ao ser carregado com uma tensão, é natural que o alongamento axial seja acompanhado por uma contração lateral e, caso esse corpo esteja sujeito a uma contração axial, haverá uma expansão lateral.

A contração lateral será proporcional ao alongamento axial no regime elástico e, dessa forma, a razão, representado pela Equação 6, entre ϵ' (contração radial) e ϵ (alongamento axial) é chamada de coeficiente de Poisson, uma grandeza adimensional.

$$\nu = - \frac{\epsilon'}{\epsilon} \quad (6)$$

O sinal de menos é inserido pelo fato de que as duas deformações possuem sinais opostos. Quando o coeficiente de Poisson de um determinado material é conhecido, podemos obter a contração lateral (ϵ') através da medição do alongamento axial (ϵ) utilizando a Equação 7.

$$\epsilon' = -\nu\epsilon \quad (7)$$

Ambas equações descritas a cima são validas somente se o corpo estiver sujeito à um estado uniaxial de tensão. Além disso, o valor do coeficiente de Poisson para a maioria dos materiais varia de 0,2 a 0,3 (GERE, 2009; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960)

O módulo de cisalhamento (G), analogamente ao módulo elástico, é a inclinação da curva tensão-deformação de cisalhamento. Uma expressão válida que relaciona o coeficiente de Poisson (ν), Módulo de Elasticidade (E) e Módulo de Cisalhamento (G) é descrita pela Equação 8 (GERE, 2009):

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (8)$$

Existe uma relação entre o módulo elástico e a própria frequência de vibração de um corpo de forma que, via de regra, um material que apresente baixo módulo elástico terá uma frequência natural de vibração menor que um segundo material que tenha módulo de elasticidade maior. Essa consideração é válida para materiais cujas suas respectivas densidades sejam idênticas.

Existem duas formas de medir o módulo de elasticidade: O método dinâmico e o método estático.

Os métodos elásticos consistem nos ensaios mecânicos de tração, compressão, flexão e torção que geram um diagrama tensão-deformação. É válido ressaltar que os principais ensaios para os concretos refratários são os de compressão e flexão, além do fato de que, na ausência de um campo elástico apreciável para tal análise, o módulo de Young medido através do método elástico não passa de uma aproximação grosseira e imprecisa pois uma abrangência de fenômenos não-elásticos pode ocorrer, como fluência e crescimento lento de trinca

(CRISTANTE NETO, 2019; GARCIA, 2010; HAYDEN; MOFFAT; WULFF, 1965; ZANOTTO; MIGLIORY JR., 1991)

Quando se trata do método dinâmico, a frequência natural do corpo e prova deve ser medido através da medição da velocidade de propagação de ondas e utilização da energia das ondas elásticas no corpo de prova. Existem muitas formas de caracterizar o material dessa forma, como as técnicas ultrassônicas, a técnica de excitação por impulso e a técnica de ressonância mecânica de barras (GARCIA, 2010; SCHREIBER; ORSON; SOGA, 1975). Mas, para o presente trabalho, podemos destacar a técnica de excitação por impulso. Essa técnica consiste na utilização de um pulsador e um sensor, que captará a resposta acústica. Um espectro de frequências deve ser obtido a partir do sinal acústico captado pelo sensor através de uma transformada de Fourier e, finalmente, através da Equação 9, descrita pela ASTM E1876 (2015) e específica para corpos de prova prismáticos, determina-se o módulo de Young.

$$Ed = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{l} \right) \left(\frac{c^2}{e} \right) T \quad (9)$$

Sendo E_d o Módulo de elasticidade dinâmico (MPa), f_f a frequência na flexão (Hz), m a massa, c o comprimento (metros), l a largura (metros), e a espessura (metros) e T é um fator de correção.

2.6.4 Energia de Fratura

O trabalho de fratura médio para o surgimento de uma unidade de área através do mecanismo de fratura é denominado Energia de Fratura (GARCIA, 2010; SAKAI; ICHIKAWA, 1992). A Equação 10 representa esta propriedade.

$$\gamma_{wof} = \gamma_0 + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{ir} \quad (10)$$

Onde γ_0 é a energia de superfície intrínseca resultante da quebra das ligações químicas, γ_p é a energia resultante de micro-deformações plásticas na ponta da trinca, γ_r a energia média resultante da interação da trinca com a microestrutura do material e, finalmente, a parcela γ_{ir}

representa, no caso dos materiais compósitos, processos irreversíveis que consomem energia, como uma transformação de fases de algum material existente na microestrutura.

Foi em 1966 (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; NAKAYAMA; ISHIZUKA, 1966) que um ensaio para medir a energia de fratura redirecionando o foco das pesquisas relacionadas à fratura nos refratários para uma aproximação que considera trincas únicas relativamente grandes, similar ao modelo de mecânica da fratura para os materiais metálicos.

Fisicamente, a energia de fratura (γ_{wof}) é a quantidade de energia consumida para formação de uma nova superfície a partir do fenômeno de fratura. Matematicamente, essa grandeza pode ser expressa pela Equação 11.

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2A} \int P dx \quad (11)$$

Através da medição e desenvolvimento de uma curva força-deformação, a área abaixo desta curva (integral), quando dividida por 2A (fator de projeção planar da área fraturada, originando uma nova superfície), resulta na Energia de Fratura deste material.

Quando se trata da medição da energia de fratura, os corpos de prova muitas vezes podem não serem grandes o suficiente devido à zona de processamento de trincas nos refratários ser, geralmente, muito grande. Dessa forma, a zona de processamento de trinca não é completamente desenvolvida para que as medições precisas sejam realizadas. Um parâmetro chave para a correta execução do ensaio de energia de fratura é, portanto, a geometria do corpo de prova, que deve ser grande o suficiente para favorecer um crescimento estável de trinca de forma que seja possível monitorar completamente o crescimento de trinca através da microestrutura do material.

Para atingir um estado de propagação estável de trincada, parâmetros como taxa de carregamento, tamanho e geometria de entalhe devem ser específicos para cada material que está sendo analisado de acordo com suas propriedades mecânicas. Para tal, Nakayama construiu sua própria máquina de ensaio e, quanto ao corpo de prova, foi talhado um chanfro em “V” (*chevron*) triangular no centro do corpo de prova prismático. Quando essa metodologia é executada apropriadamente, um gráfico força-deformação estável pode ser plotado à medida que a trinca cresce no interior do corpo de prova. (CRISTANTE NETO, 2019; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; NAKAYAMA J.; BRADT, 1981)

Sabe-se que o fenômeno da fratura, da mecânica dos materiais, é uma resposta à energia armazenada, por conta de uma deformação elástica, na região da trinca. Dessa forma, quando a fratura ocorre, essa energia armazenada é dissipada no processo de fratura, dissipando-se em uma nova superfície e gerando som. Partindo deste conceito, é possível, através da Equação 12, determinar um critério termodinâmico para estabilidade da trinca durante o ensaio mecânico.

$$\Delta\gamma = \gamma_{fratura} - \gamma_{wof} \quad (12)$$

A diferença (delta gama) entre a energia elástica armazenada no momento da fratura e a energia de fratura (energia necessária para criar uma nova superfície no corpo de prova) quando positiva, indica uma fratura de modo catastrófico (uma trinca que propagou de maneira instável). Quando essa diferença é negativa, a energia armazenada não é suficiente para criar uma nova superfície de grande extensão, configurando um crescimento estável de trinca. (CRISTANTE NETO, 2019; NAKAYAMA J., 1965; NAKAYAMA J.; BRADT, 1981)

2.7 FUNDAMENTOS DE CHOQUE TÉRMICO

2.7.1 Modelo para condução unidimensional

A condutibilidade térmica pode ser calculada através da Equação 13 quando o gradiente de temperatura no corpo é unidirecional, quando a temperatura no sistema se mantém a mesma independentemente do tempo e, por fim, quando a transferência de calor ocorre na mesma direção que o gradiente de temperatura. (INCROPERA ET AL, 2007).

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{eq}} \quad (13)$$

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, por sua vez, pode ser calculada através da Equação 14:

$$R_{eq} = \frac{L}{kA} + \frac{1}{h} \quad (14)$$

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

2.7.2 Tensões térmicas e choque térmico

Os concretos refratários são materiais de múltiplas fases, portanto é natural que tensões térmicas surjam quando estes materiais são expostos a mudanças de temperatura pois cada componente do concreto possui coeficientes de expansão térmica diferentes. (CRISTANTE NETO, 2019; KINGERY, 1955; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960). Além disso, tensões térmicas ocorrerão devido ao gradiente de temperatura gerado no material, pois existirá uma grande diferença de temperatura entre a superfície externa do material e seu interior. Quando esses gradientes são aplicados rapidamente, gerando tensões térmicas de forma dinâmica, o fenômeno de choque térmico pode ocorrer. (CRISTANTE NETO, 2019; KINGERY, 1955)

Matematicamente, as tensões térmicas em materiais diferentes podem serem comparadas, mas sujeitos às mesmas condições, considerando mudanças abruptas de temperatura na superfície do material, podem ser descritas pela Equação 15:

$$\sigma_{térmica} = \frac{E\alpha\Delta T}{k(1-\nu)} \quad (15)$$

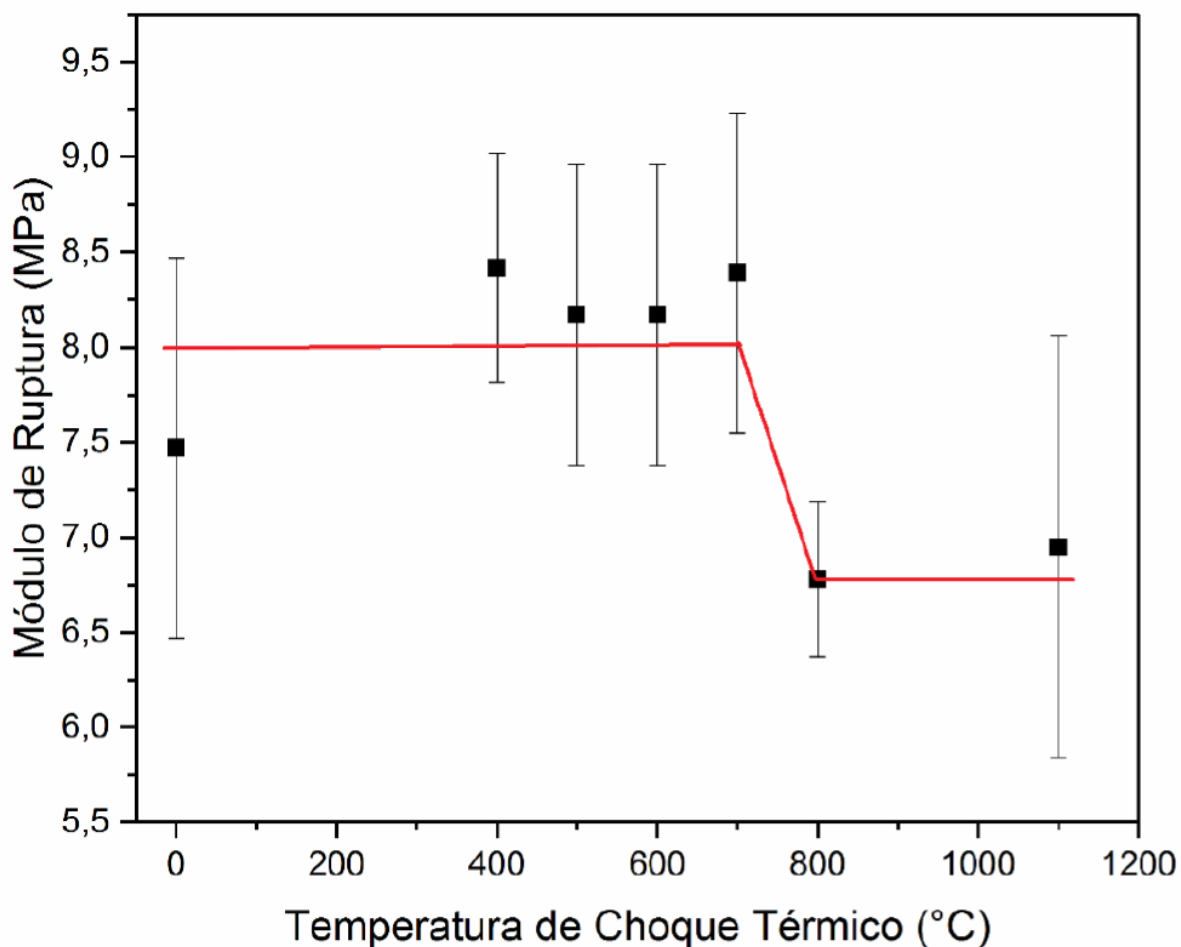
Onde E é o Módulo de Young, α é o coeficiente de dilatação unidimensional, ΔT é o gradiente de temperatura do choque térmico, ν é o coeficiente de Poisson e k é a condutividade térmica.

Faz sentido a relação inversamente proporcional da condutividade térmica com o valor da tensão térmica. O significado físico disso é que altos valores de condutividade térmica indicam que o calor se propagará numa taxa elevada no material, gerando tensões térmicas menores que em materiais que apresentem valores menores de condutividade térmica. (CRISTANTE NETO, 2019)

A principal consequência do choque térmico é seu efeito sob a resistência mecânica do material. Uma vez que a tensão térmica atinja o valor da tensão de ruptura do material, é observado uma grande redução em sua resistência mecânica.

Um estudo conduzido por Neto mostrou a redução no valor do módulo de ruptura de um corpo de prova quando esta experiência um choque térmico em temperaturas superiores à 800°C, como mostra a Figura 9 (CRISTANTE NETO, 2019).

Figura 9. Decaimento do MOR para diferentes temperaturas de choque térmico.



Fonte: Adaptado de (CRISTANTE NETO, 2019)

2.7.3 Resistência ao crescimento de trinca sob choque térmico

Hasselman (1969), em seus trabalhos clássicos, ilustrou que o critério para uma falha, gerada por tensões térmicas durante ciclos de aquecimento e resfriamento, é termodinâmico.

Embora seja esperada a observação de um crescimento quase-estático de uma trinca ao longo de uma microestrutura de um concreto refratário, a possibilidade de um crescimento cinético de trinca deve ser levada em consideração, mesmo que menos provável (CRISTANTE NETO, 2019; HASSELMAN, 1963, 1969). Dessa forma, Hasselman derivou uma expressão para o Parâmetro de Resistência ao Dano por Choque Térmico (R'''') considerando um crescimento cinético de trinca. R'''' é expresso por:

Dessa forma, Hasselman derivou importantes expressões com a finalidade de comparar diferentes materiais levando em consideração suas diferentes propriedades (GARCIA, 2010). R é o parâmetro de resistência ao choque térmico ($^{\circ}\text{C}$), R'''' o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (m), R_{st} o parâmetro de estabilidade da trinca sob tensão térmica ($\text{m}^{1/2} \times ^{\circ}\text{C}$). Esses parâmetros são expressos pelas Equações 16, 17 e 18.

$$R = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{\alpha E} \quad (16)$$

$$R'''' = \frac{\gamma_{wof} E}{\sigma_f^2 (1-\nu)} \quad (17)$$

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_{wof}}{E \alpha^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

O parâmetro G (γ_{wof}) é a energia de superfície de fratura (J.m^{-2}). E é o módulo de elasticidade (GPa), σ_f a tensão de fratura (Mpa), α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) e ν o coeficiente de Poisson.

Além de desenvolver estes três importantes parâmetros, Hasselman provou matematicamente que, embora não seja trivial, a resistência ao dano por tensão térmica diminui de forma inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

As tensões termo elásticas, podem ser representadas de maneira generalista por:

$$\sigma = \alpha E f(T) \quad (19)$$

Elevando a igualdade ao quadrado temos a Equação 20:

$$\sigma^2 \sim \alpha^2 E^2 \quad (20)$$

Quando substituímos a Equação 20 em 17 e 18, é possível perceber que tanto R''' e R_{st} são inversamente proporcionais ao quadrado da resistência dividida pelo módulo elástico (σ^2/E). Em suma, a razão σ^2/E representa, fisicamente, a quantidade da energia elástica armazenada no material quando sujeito à uma tensão sigma (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). Além disso, essa razão pode ser interpretada como a força motriz para propagação de uma trinca por fratura mecânica.

A análise acima é importante para demonstrar os motivos dos quais os cientistas e engenheiros não concentraram seus esforços para desenvolverem materiais refratários de elevado módulo de elasticidade para aplicações que exijam grande resistência à propagação de trincas através da geração de dano por choque térmico (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

A resistência ao dano por choque térmico de um material refratário pode ser amplificada através da empregabilidade de agregados grosseiros na mistura do concreto. A adição destes materiais reduz o valor módulo elástico dos concretos refratários e também sua capacidade de armazenar energia elástica disponível para culminar na propagação de uma trinca por choque térmico (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

2.8 ZONA DE PROCESSAMENTO DE TRINCAS NOS CONCRETOS REFRAATÓRIOS E INFLUÊNCIA DOS AGREGADOS NA PROPAGAÇÃO DE TRINCAS.

A região de frente de avanço e a região do rastro que acompanha a frente de avanço são as regiões que ocorrem os fenômenos absorvedores de energia na trinca. Essas regiões são ilustradas na Figura 10.

No momento em que a propagação da trinca iniciar, a frente de avanço da trinca se desenvolve de forma estacionária à medida que a região traseira de rastro da frente de avanço passa a crescer. Para os concretos refratários, ao contrário da grande maioria dos materiais metálicos, trincas grandes são mais difíceis de serem propagadas que as trincas pequenas,

indicando uma relação importante entre os fenômenos ocorrentes na região do rastro e a resistência ao crescimento de trinca nestes materiais (ADAMS; LANDINI; BRADT, 1981; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

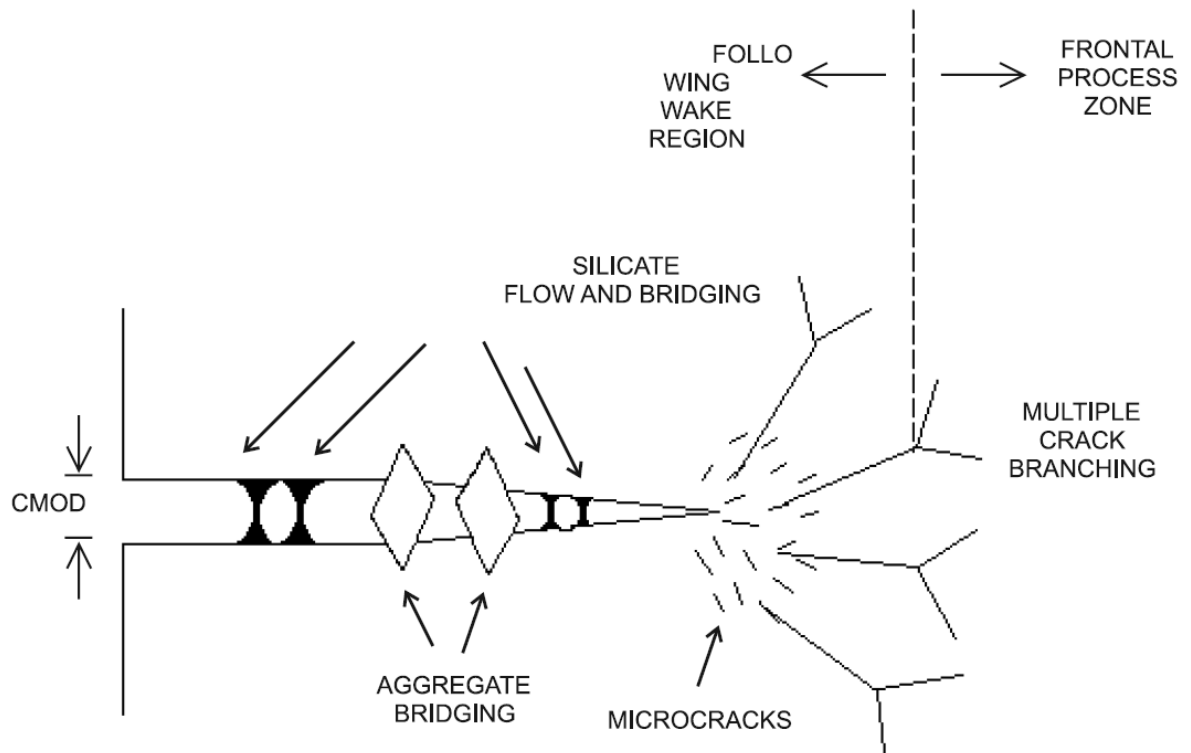
Ambas regiões, frente de avanço e rastro, possuem características distintas. A frente de avanço é rodeada por micro trincas, ramificações de trincas que coalesceram e, além disso, essa região pode ser consideravelmente grande (embora varie de refratário para refratário) a ponto de que os corpos de prova de escala laboratorial podem não serem grandes o suficiente para gerar uma zona de frente de avanço totalmente desenvolvida.

A região (traseira) do rastro da trinca também é importante quando se trata do estudo do avanço da frente a trinca. Nessa região, agregados grosseiros são capazes de interagir com as superfícies recém-formadas pelo avanço a trinca, fenômeno conhecido como ponteamto de agregados. Três são os principais mecanismos sugeridos: O primeiro é o próprio fenômeno de ponteamto através das novas superfícies, o segundo são os efeitos de fricção entre agregado e trinca passante, que pode retardar o avanço da trinca. O terceiro mecanismo é o desvio da rota de avanço da trinca quando essa encontra um agregado grosseiro durante sua propagação, fazendo com que ocorra um *looping* da trinca ao redor do agregado.

Além disso, outro fenômeno conhecido como ligamentos de pontes de silicatos é uma consequência da fratura nos refratários sob elevadas temperaturas. Nesse caso, os silicatos adquirem uma certa viscosidade, por conta da elevada temperatura. Essa fase mais viscosa é capaz de ligar as duas novas faces da trinca recém-formada. Esses silicatos possuem resistência para conectar as duas faces apenas em uma determinada faixa de temperatura, onde a viscosidade ideal é alcançada para que o fenômeno ocorra.

Muitas são as técnicas conhecidas hoje em dia para amplificar a resistência à propagação de trincas dos refratários. No entanto, o primeiro conceito a ser levado em consideração é justamente a distribuição do tamanho de partícula de agregados na mistura do refratário (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; HOMENY; BRADT, 1985) para garantir o fenômeno de ponteamto, pois é natural pensar que os agregados devem possuir um tamanho ideal para que possam caber no deslocamento da abertura da trinca e, dessa forma, interagir com as novas superfícies recém criadas.

Figura 10. Esquema representativo da zona de processamento de trincas nos concretos refratários.



Fonte: Adaptado de (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS.

Os refratários utilizados nesse trabalho foram fornecidos por uma empresa nacional. O primeiro é um concreto de alta alumina, com agregados à base de alumina tabular e baixo teor de cimento, identificado como A1. O segundo é um concreto aluminoso, sem cimento, com agregados à base bauxita sintética, ligado por sílica coloidal, identificado por A1. Ambos foram aplicados por vertimento e as composições típicas estão mostradas nas FDT's (fichas de dados técnicos), conforme as Tabelas 7 e 9. Foram recebidas 56 unidades de CP (corpos de prova) que já haviam sido moldados e curados previamente, à 110°C por 24h. Os CP possuíam dimensões de 40x40x160mm e com base nesse número foi feito o planejamento de ensaios. As Tabelas 8 e 10 apresentam as propriedades físicas dos materiais A1 e A2, respectivamente.

Tabela 7. Composição química típica de A1.

Composição Química	Valor Típico (%)
SiO ₂	0,3
Al ₂ O ₃	91,0
Fe ₂ O ₃	0,1
CaO	2,3
MgO	5,8

Fonte: Ficha de dados técnicos

Tabela 8. Propriedades físicas de A1.

Propriedades	Valor Típico
Densidade Aparente (110°C x 24h)	3,08 (g/cm ³)
Densidade Aparente (1000°C x 24h)	2,98 (g/cm ³)
Densidade Aparente (1600°C x 24h)	2,88 (g/cm ³)
Resistência à Compressão (110°C x 24h)	84,0 MPa
Resistência à Compressão (1000°C x 24h)	57,0 MPa
Resistência à Compressão (1600°C x 24h)	58,0 MPa

Fonte: Ficha de dados técnicos.

Tabela 9. Composição química típica de A2.

Composição Química	Valor Típico (%)
SiO ₂	15,0
Al ₂ O ₃	81,0
Fe ₂ O ₃	0,8

Fonte: Ficha de dados técnicos.

Tabela 10. Propriedades físicas de A2.

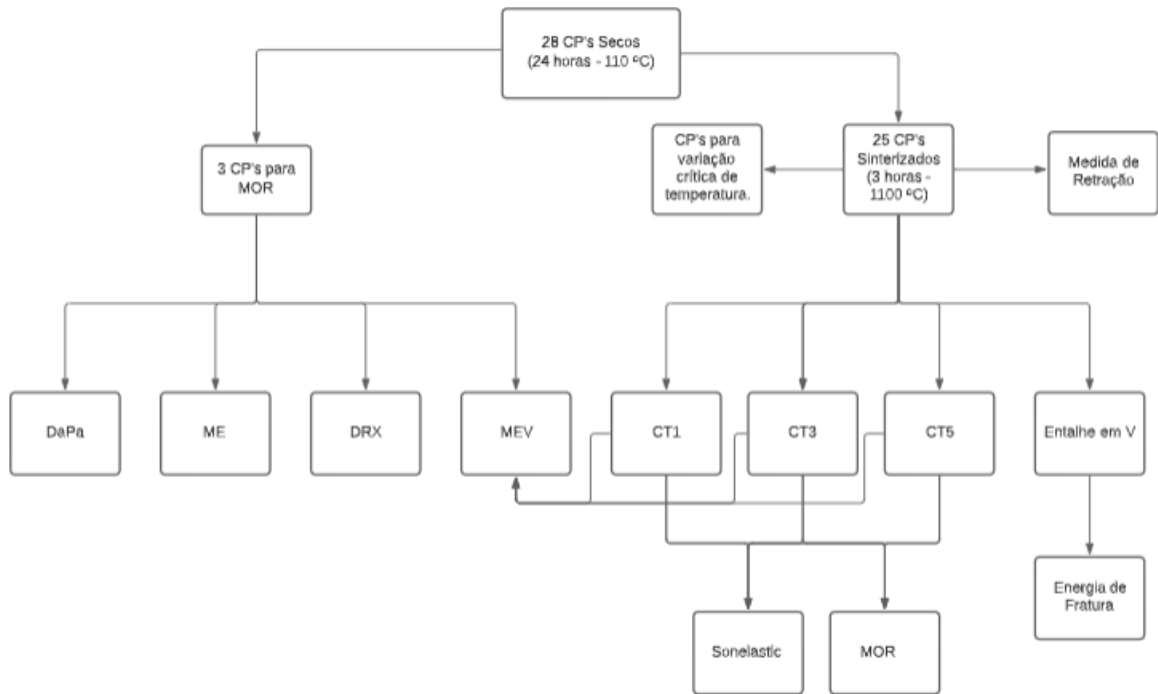
Propriedades	Valor Típico
Densidade Aparente (110°C x 24h)	2,66 (g/cm ³)
Densidade Aparente (1000°C x 24h)	2,63 (g/cm ³)
Densidade Aparente (1600°C x 24h)	2,56 (g/cm ³)
Resistência à Compressão (110°C x 24h)	26,0 MPa
Resistência à Compressão (1000°C x 24h)	95,0 MPa
Resistência à Compressão (1600°C x 24h)	100,0 MPa

Fonte: Ficha de dados técnicos.

3.2 MÉTODOS

A metodologia adotada consiste em fazer a caracterização mecânica, as termomecânicas e as caracterizações físico-químicas e microestruturais. A metodologia aplicada está mostrada no fluxograma da Figura 11.

Figura 11. Fluxograma representativo da metodologia experimental.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A sinterização dos corpos de prova foi realizada em forno de mufla com elemento resistivo de Cantall a 1100°C por 3 horas para ambos os materiais. Cada um dos procedimentos será descrito nas próximas secções.

3.2.1 Densidade e Porosidade Aparente

A massa específica aparente e porosidade aparente foram medidas após os ensaios mecânicos em cada condição. As amostras quebradas em flexão foram cortadas em quatro partes de aproximadamente uma polegada. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Departamento de Materiais Refratários (DEMAR), na escola de engenharia de Lorena (EEL-USP), e os procedimentos experimentais adotados estão descritos na Norma Brasileira NBR16661. Os cálculos estão desenvolvidos nas Equações 21, 22, 23 e 24:

$$VA = \frac{M_u - M_i}{M_e} (cm^3) \quad (21)$$

$$MEA = \frac{M_s}{V_a} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (22)$$

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 (\%) \quad (23)$$

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_e V_a} \times 100 (\%) \quad (24)$$

Os resultados apresentados são referentes à média e desvio padrão de 4 corpos de prova para cada um dos materiais.

3.2.2 Análise de fases cristalográficas por Difractometria de Raios X (DRX)

Para o procedimento de análise de fases, as amostras foram moídas em um moinho de panela de alta energia e posteriormente foram cominuídas até frações passantes na peneira de 200 *Mesh*, que foram então homogeneizadas para a caracterização. O equipamento utilizado para a análises foi um Difrátômetro de Raios X, modelo Empyrean, da Panalytical e as condições de ensaio foram: (i) Ângulo inicial = 10°, (ii) Ângulo Final = 89°, (iii) Passo angular de 0,01° e (iv) tempo por passo 100s. A Figura 12 mostra uma foto do equipamento utilizado.

Figura 12. Difratormetro de Raios X localizado no DEMAR EEL-USP.

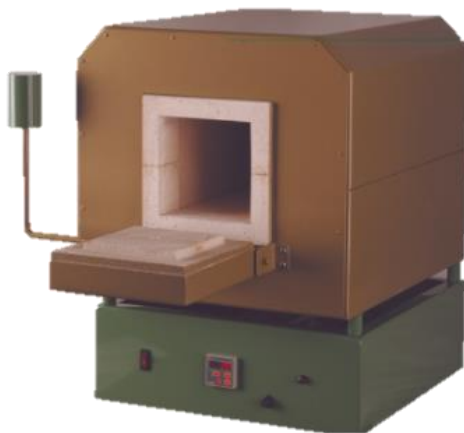


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.4 Choque Térmico por ciclagem

Os corpos de prova foram submetidos à ensaios de choque térmico cíclicos com a finalidade de se obter a resistência mecânica dos concretos refratários quanto ao dano por choque térmico. Um forno mufla pertencente ao DEMAR EEL-USP foi utilizado para esse procedimento. Um cliço de choque térmico (CT1) corresponde à inserção dos corpos de prova do mesmo material no interior do forno preaquecido a 1100°C , sem atmosfera controlada, e após a estabilização da temperatura, aguarda-se 30 minutos para a retirada das amostras que são então colocadas para resfriar ao ar ambiente. O procedimento anterior foi repetido para outros 3 corpos de prova três vezes (CT3), para outros três corpos de prova o procedimento foi repetido 5 vezes (CT5). Os procedimentos de choques térmicos cíclicos foram adaptados, porém baseados na norma ASTM C1171 (2016) e os resultados apresentados são os valores médios e desvio padrão referentes à 3 corpos de prova. A Figura 13 mostra uma foto do forno utilizado para realização dos tratamentos térmicos.

Figura 13. Forno mufla do DEMAR EEL-USP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.5 Determinação do Módulo Elástico

Para determinação do módulo de elasticidade dos corpos foi utilizado a técnica de excitação por pulso. O ensaio foi realizado em um equipamento do sistema *Sonelastic*, no Laboratório de Abrasivos do Departamento de Materiais Refratários (DEMAR). O esquema de componentes está ilustrado na Figura 14. Nesse esquema tem-se em um suporte de amostras, um pulsador, um captador e um interpretador de sinais. O procedimento para a realização do ensaio está descrito pela ASTM E1876-09, e as amostras utilizadas estavam na forma de tijolos de dimensões de 40x40x160mm.

Figura 14. Esquema do aparato para medição do módulo elástico.



Fonte: Imagem adaptada de <https://sonelastic.com/pt/> , acessado em 13/12/2021.

Com a finalidade de se obter os módulos de ruptura dos corpos de prova tratados termicamente, o ensaio de flexão de três pontos foi realizado seguindo a ASTM C133 na máquina de ensaios universal EMIC, do DEMAR-USP.

O ensaio de flexão de três pontos foi empregado nos corpos de prova refratários com a finalidade de ser obter o Módulo de Ruptura (MOR) depois dos corpos de prova terem sido submetidos ao ensaio de técnica de ressonância de barras. Uma máquina de ensaio universal eletromecânica modelo DL 10000, marca EMIC/INSTRU (Brasil) modelo DL 10000 foi utilizada. A velocidade foi de 1,3mm/minuto, roletes de 5mm de diâmetro e distância entre os roletes inferiores de 120mm. Através da obtenção dos valores de força máxima, é possível determinar, através da Equação 4, determinar a tensão máxima alcançada. Dessa forma, 3 amostras de cada material foram ensaiadas e foram calculadas as médias e desvio padrão destes resultados.

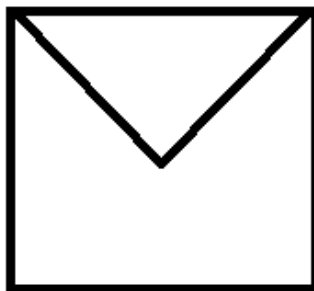
3.2.7 Ensaio de Energia de Fratura (Ywof)

Para a medição de energia de fratura, os CP foram entalhados em V, conforme a Figura 15, para que se pudesse promover o crescimento desse defeito até o momento da ruptura. O Entalhe foi feito utilizando um disco diamantado com espessura de aproximadamente 0,38mm,

e a amostra foi encaixada em um suporte para que se pudesse mantê-la a 45° durante a realização dos cortes.

Os ensaios foram realizados numa máquina de ensaios universal da EMIC/Instron e com a utilização de um defletômetro para auxiliar nas medidas. A velocidade de descida do travessão foi de 0,007mm/min e mantida constante durante todo o procedimento. A célula de carga tinha capacidade de 5kN e foi escolhida para que mantivesse um bom sinal de leitura nos primeiros momentos do ensaio. A Figura 16 mostra uma foto da máquina utilizada para realização do ensaio.

Figura 15. Esquema da seção transversal do corpo de provas entalhado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 16. Máquina de ensaios universal da EMIC/Instron do DEMAR EEL - USP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.8 Cálculo dos parâmetros de resistência ao choque térmico, dano por choque térmico e resistência à propagação de trincas por choque térmico

Tanto os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R'''' e R_{st}) quanto o parâmetro de Resistência ao Choque Térmico (R) foram calculados com base nos valores obtidos de MOR, ME e γ_{wof} médios dos corpos de prova que não sofreram choque térmico. As demais propriedades (coeficiente de Poisson, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica) que não puderam ser medidas foram retiradas de valores reportados na literatura com refratários da mesma classe.

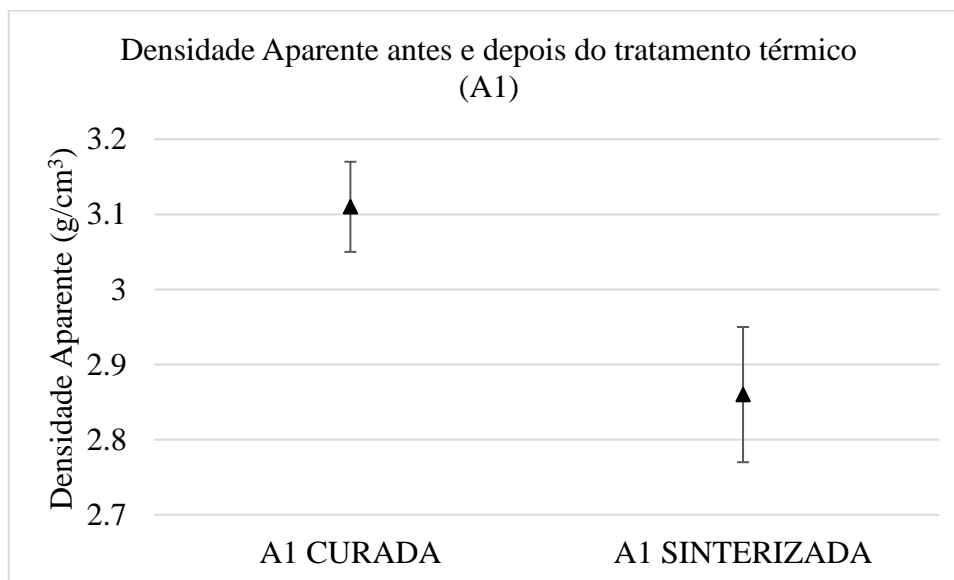
4 RESULTADOS

Os resultados serão discutidos ensaio por ensaio, nas secções subsequentes desse capítulo, e seguirão a lógica adotada durante a apresentação da metodologia.

4.1 DENSIDADE APARENTE, POROSIDADE APARENTE E RETRAÇÃO VOLUMÉTRICA.

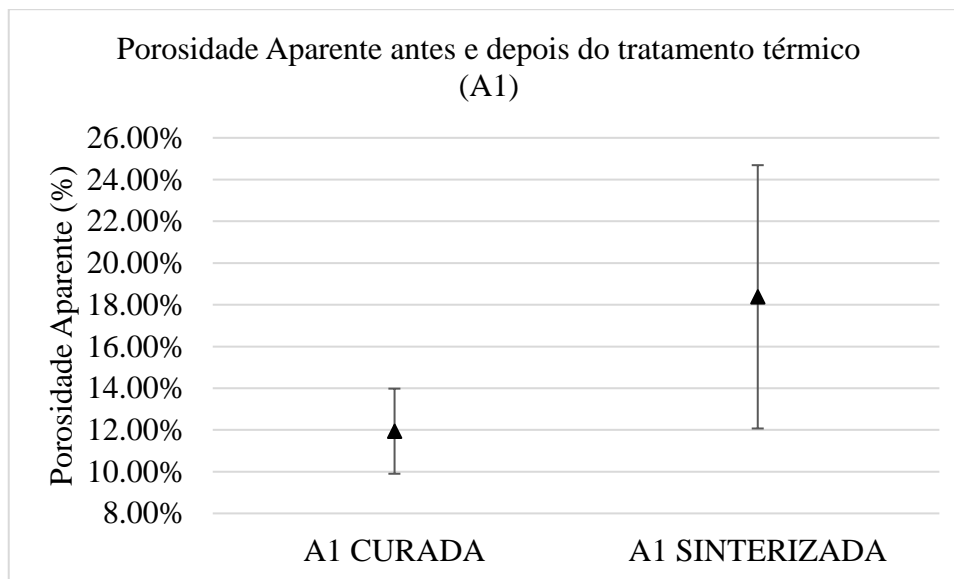
As densidades aparentes dos materiais A1 e A2, curados e sinterizados, foram calculados a partir das Equações 21, 22, 23 e 24. Os resultados estão expostos nas Figuras 17, 18, 19 e 20. De acordo com a Figura 17, o material A1 tem sua Densidade Aparente reduzida de $3,11 \text{ g/cm}^3$ para $2,86 \text{ g/cm}^3$. Podemos atribuir essa mudança, como mencionado anteriormente, à perda de água característica do processo de sinterização de concretos refratários ligados com cimento

Figura 17. Densidade aparente do material A1 antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 18. Porosidade aparente do material A1 antes e depois do tratamento térmico.



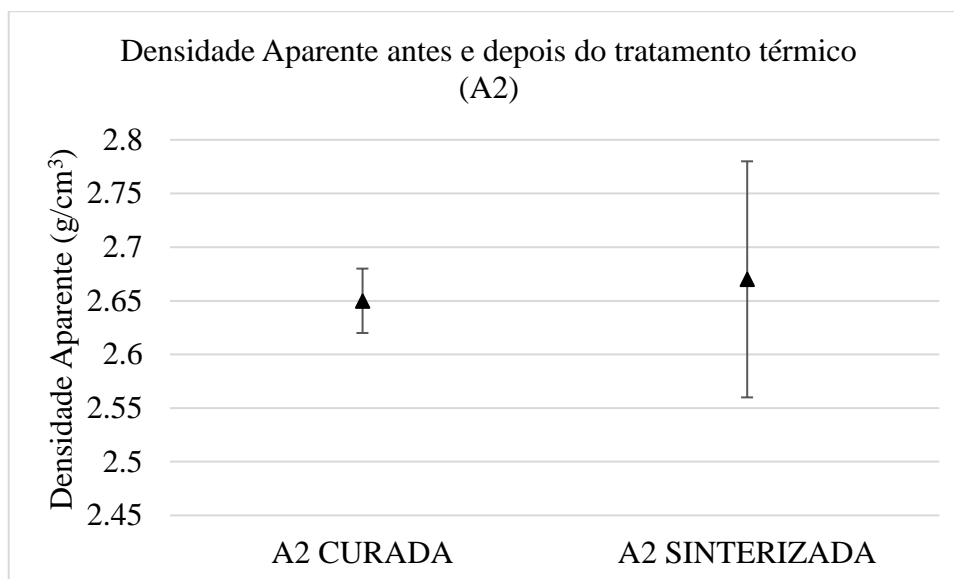
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Porosidade Aparente do refratário A1, ao contrário da Densidade Aparente, tem seu valor aumentado de 11,94% para 18,38%. Esse fato pode ser atribuído também à uma possível perda de água utilizada na mistura, a água química e fisicamente ligada perdida durante o processo de queima, pode levar a um aumento significativo na porosidade.

A Densidade Aparente do material A2 está sendo representado na Figura 19. É possível perceber que praticamente nenhuma mudança acentuada ocorreu com a densidade aparente do material A2, esses valores estão perfeitamente de acordo com os valores apresentados pelas fichas de dados técnicos do fabricante.

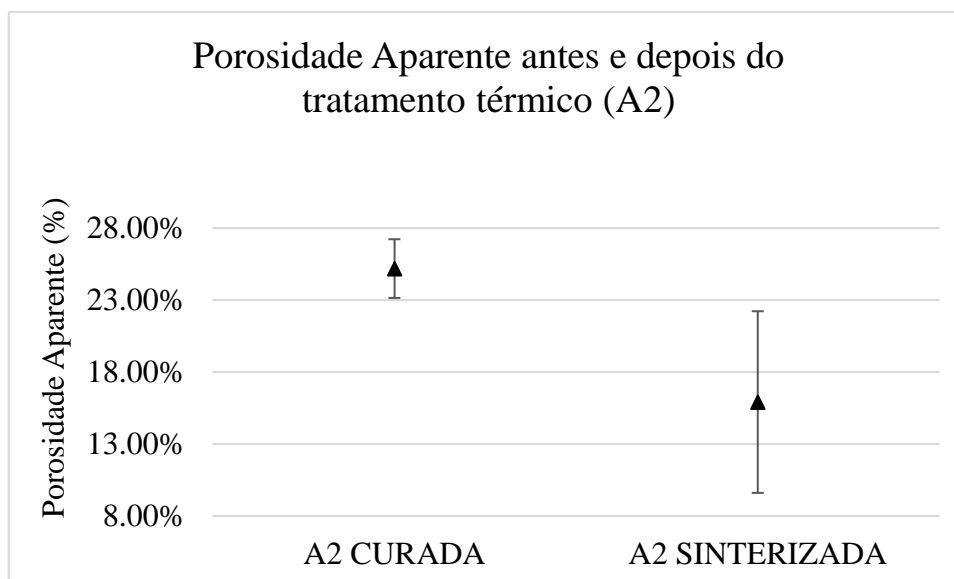
Ao contrário do material A1, o material A2 teve sua porosidade aparente reduzida após o tratamento térmico (de 25.19% para 15.92%). Esse comportamento é esperado para um concreto refratário ligado à sílica coloidal.

Figura 19. Densidade aparente do material A2 antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 20. Porosidade aparente do material A2 antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A retração volumétrica dos materiais A1 e A2 estão apresentadas na Tabela 11.

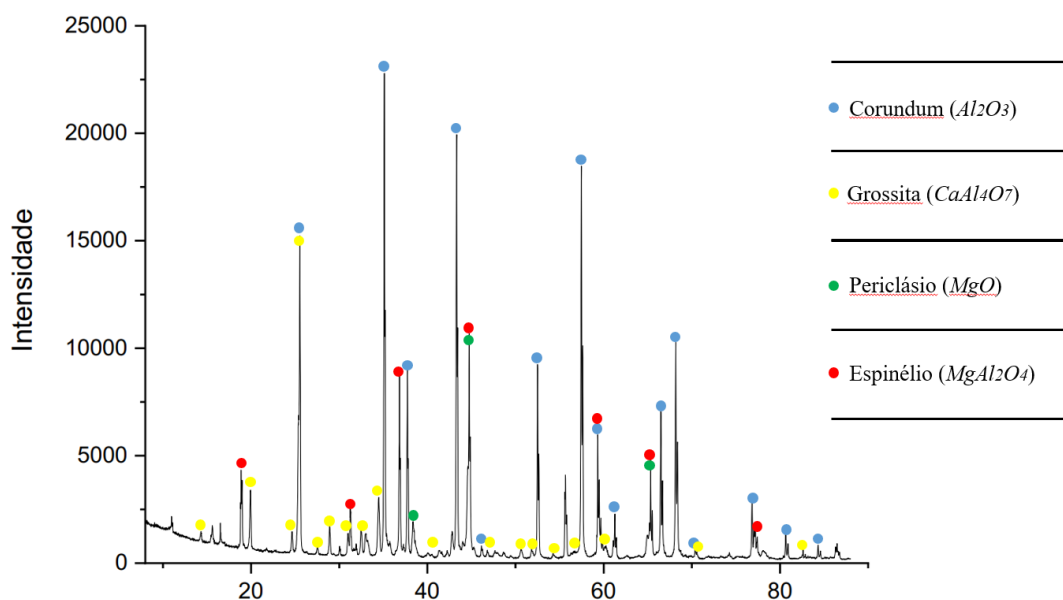
Tabela 11. Variação volumétrica e perda de massa dos materiais A1 e A2.

Material	Variação Volumétrica	Perda de Massa
A1 (1 hora)	-0,75%	2,175%
A2 (1 hora)	-0,22%	-0,26%
A1 (3 horas)	-1,15%	-2,3%
A2 (3 horas)	-0,26%	-0,201%
A1 (12 horas)	-1,46%	-2,26%
A2 (12 horas)	-0,48%	0,216%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2. ANÁLISE DE FASES CRISTALOGRÁFICAS

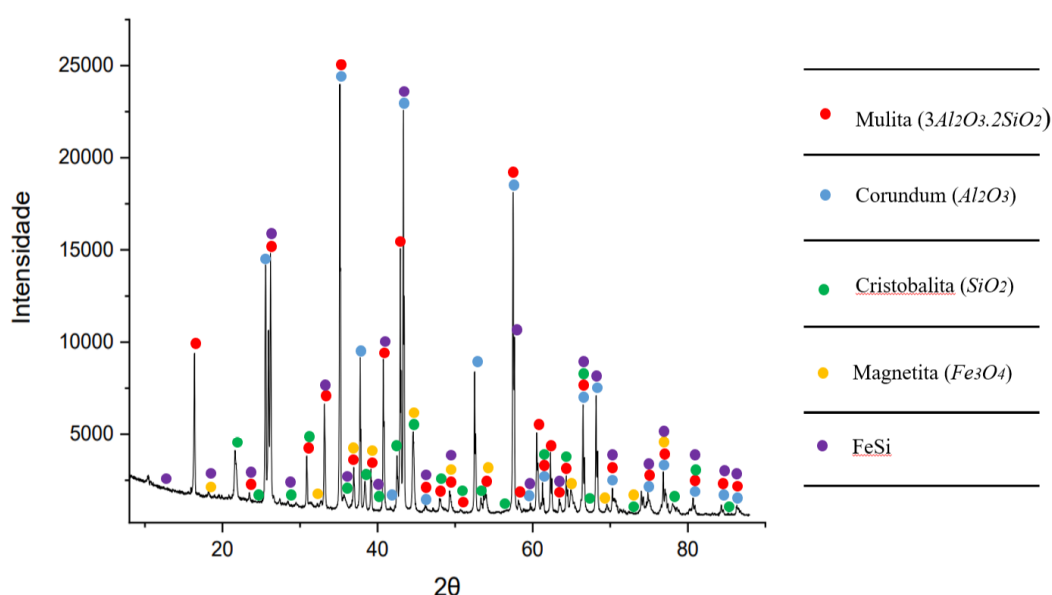
Os difratogramas foram analisados utilizando o software *HighScore* da Panalytical, as fases estão indexadas aos picos e identificadas, conforme mostram as Figuras 21 e 22. No material A1, as principais fases encontradas foram Corundum, Grossita, Periclásio e Espinélio de Magnésia e Alumina. As fases apresentadas estão condizentes com a composição apresentada na ficha de dados técnicos.

Figura 21. Difratograma indexado do material A1.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 22 mostra o difratograma indexado, referente ao material A2. É possível ver que existe uma quantidade significativa de mulita e corundum, devido à alta contagem dos picos. Além disso é possível que haja solução sólida dentro das fases e também existem fases formadas com a presença de Ferro, que apesar de estar presente dentro da formulação do refratário, ainda que com baixos teores, essas fases podem apresentar um efeito deletério para as propriedades refratárias, levando a uma acentuação da corrosão e degradação durante a aplicação.

Figura 22. Difratograma indexado do material A2.



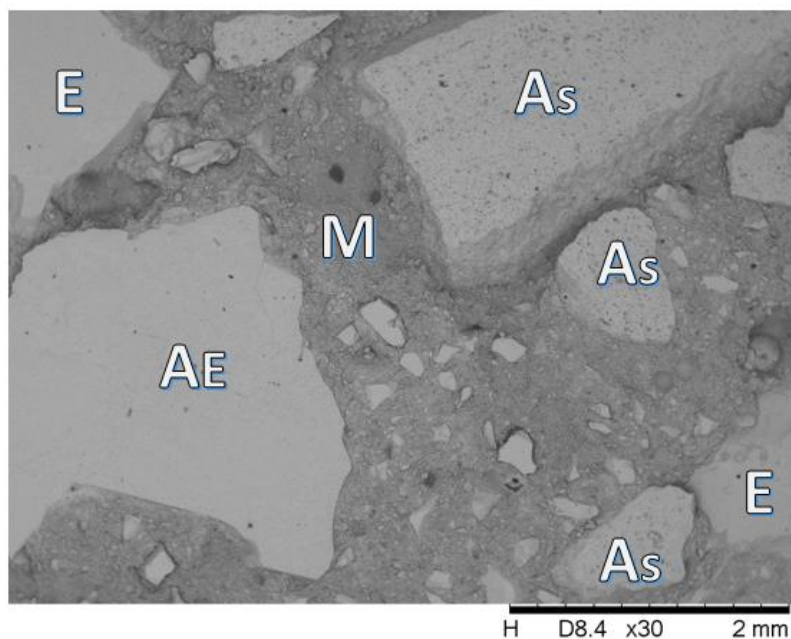
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Após a sinterização, cada um dos materiais foi preparado para a microscopia. No Material A1, existe uma predominância de agregados de eletrofundidos. As análises de EDS mostraram que os agregados eram compostos por alumina eletrofundida, porém também apresenta agregados de Alumina Sinterizada, enquanto que a matriz é composta principalmente de Aluminatos de cálcio, e é possível observar espinélio de Magnésia e Alumina em algumas

regiões do refratário, conforme a Figura 23. Como a matriz e os agregados possuíam uma grande diferença de resistência a abrasão, é possível observar um pequeno desnível na amostra.

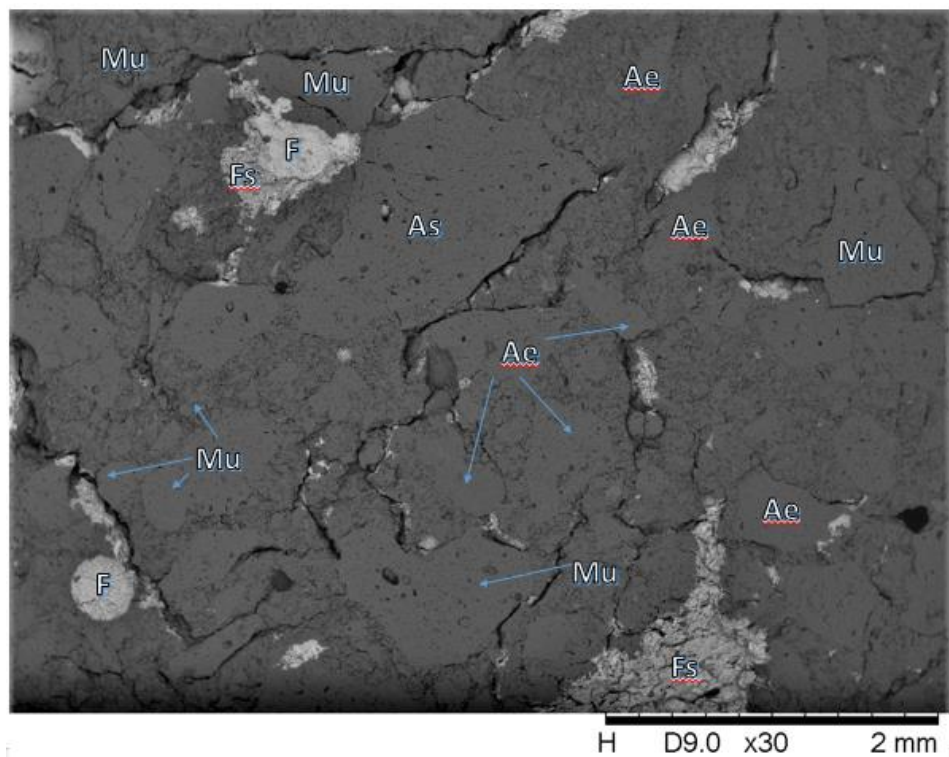
Figura 23. Amostra da microestrutura do material A1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O material A2, apresentou um contraste ruim entre as fases e, isso pode estar associado a vida útil do filamento do microscópio. O Refratário possui uma estrutura típica, com agregados eletrofundidos e sinterizados, porém, em determinadas regiões foi observado uma grande quantidade de impurezas de Ferro e Silício, em concordância com as análises de DRX. O EDS revela a presença de Mulita e Corundum nos agregados e sílica dispersa sob a matriz do refratário. A Figura 24 é uma amostra da microestrutura do material A2.

Figura 24. Amostra da microestrutura do material A2.



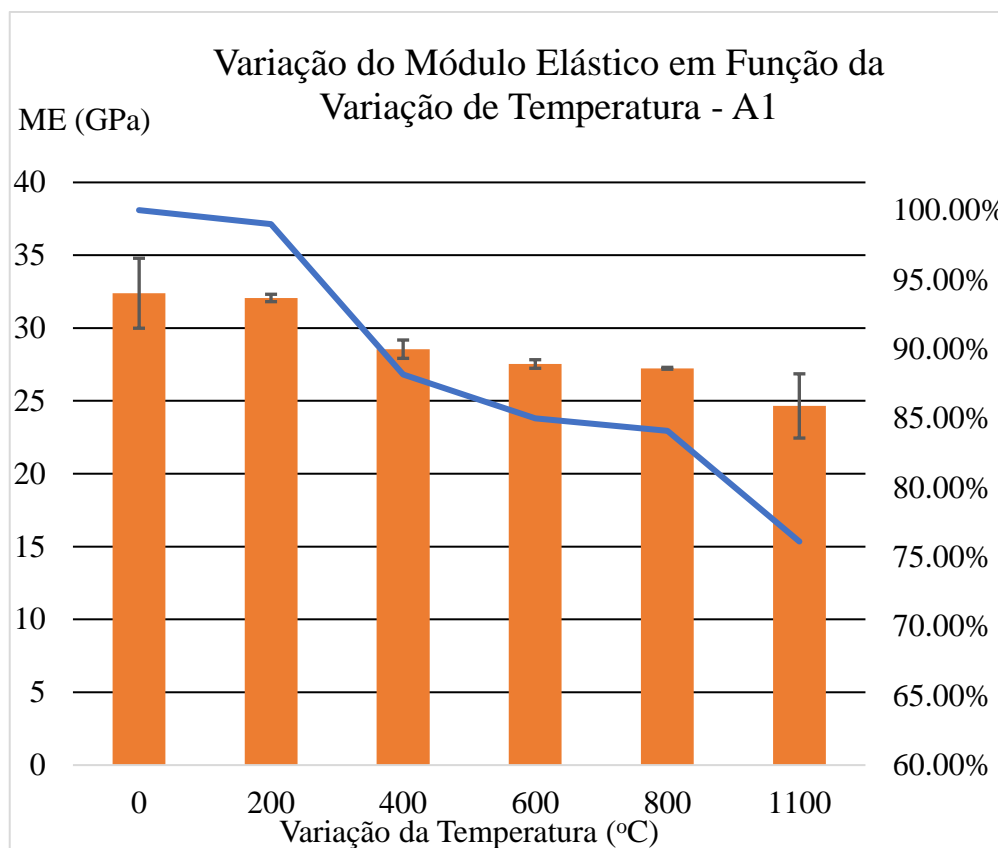
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4. MÓDULO ELÁSTICO (ME)

Os módulos elásticos em função da Temperatura de Choque térmico para os materiais A1 e A2 foram obtidos através dos procedimentos descritos na metodologia. Seus valores estão expostos nas Figuras 25 e 26, respectivamente. As variações Percentuais do Módulo de Elasticidade dos materiais A1 e A2 também estão expostas nas Figuras 25 e 26.

Na Figura 25, é possível verificar que o material A1 não obteve perda significativa de propriedade quando ΔT é igual a 200°C. Porém, para um ΔT de 400°C, o material A1 perde 11,86% do valor inicial do seu módulo elástico. Para variações de 600°C e 800°C há uma mudança um pouco mais acentuada, 15,00% e 15,91%, respectivamente. Para uma variação de temperatura de 1100°C há uma diminuição de quase um quarto (23,89%) do módulo elástico inicial.

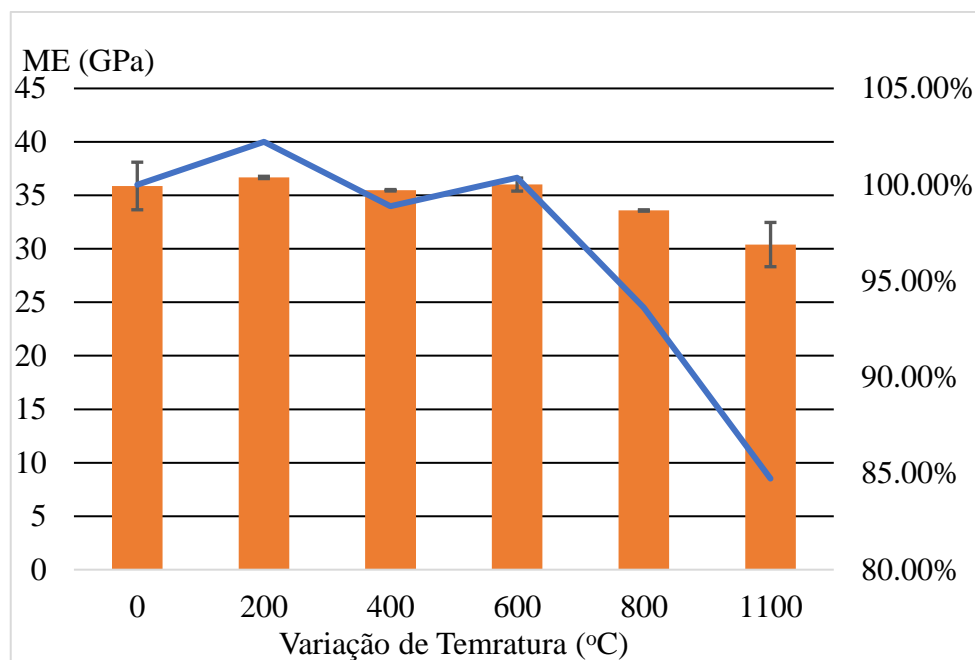
Figura 25. Variação do módulo elástico inicial do material A1 para diferentes temperaturas de choque térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 26 mostra que A2 teve seu módulo elástico inicial aumentado em 2,23% quando submetido a uma variação de temperatura de 200°C, mas perdeu 1,12% de seu módulo elástico inicial quando submetido a uma variação de temperatura de 400°C. Ao ser submetido a uma variação de temperatura de 600°C, praticamente não houve mudanças no valor do módulo elástico inicial. Essa variação, é considerada não significativa, devido aos erros associados a técnica de medida. Os refratários são materiais heterogêneos, com porosidades e irregularidades, o que pode ter levado à pequenas variações entre cada condição. No entanto, o material A2 experienciou uma redução significativa do seu módulo de elasticidade, de 6.39% e 15.27%, para variações de temperatura de 800°C e 1100°C, respectivamente.

Figura 26. Variação do módulo de elasticidade inicial do material A1 para diferentes temperaturas de choque térmico.



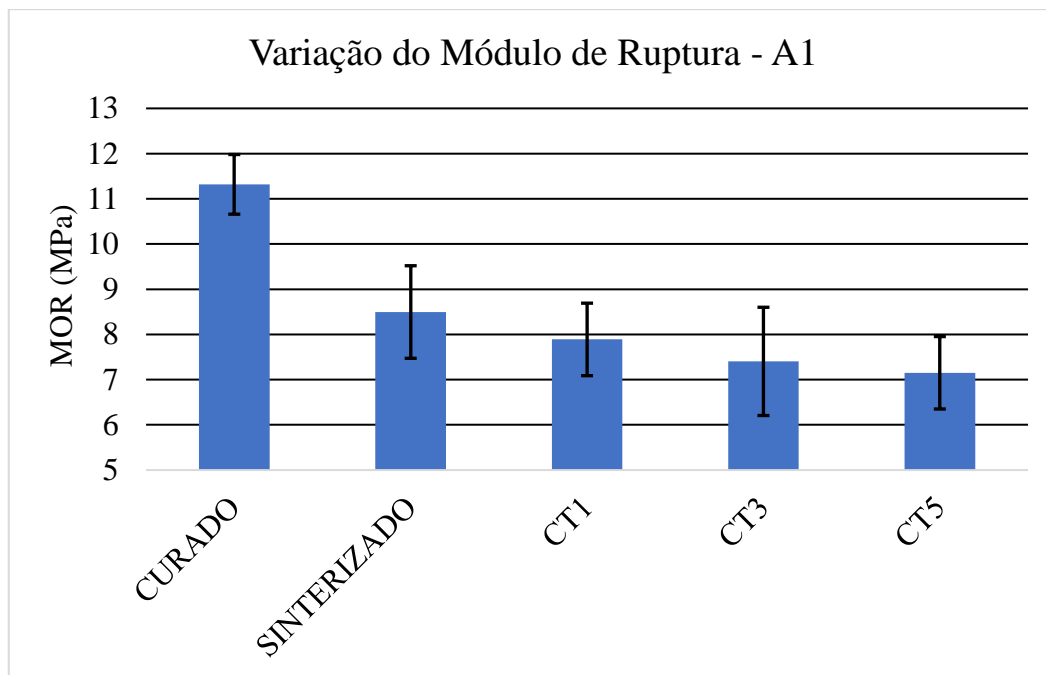
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 MÓDULO DE RUPTURA (MOR)

Os módulos de ruptura dos materiais A1 e A2 foram medidos de acordo com a metodologia apresentada neste trabalho e estão expostos nos gráficos apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

A partir do gráfico da Figura 27, pode-se concluir que, como esperado, o módulo de ruptura teve uma grande variação após a sinterização do material A1 (11,32 MPa para 8,5 Mpa). O MOR caiu para 7,89 Mpa após o primeiro ciclo de choque-térmico (CT1), depois para 7,40 Mpa em CT3 e 7,152 Mpa em CT5

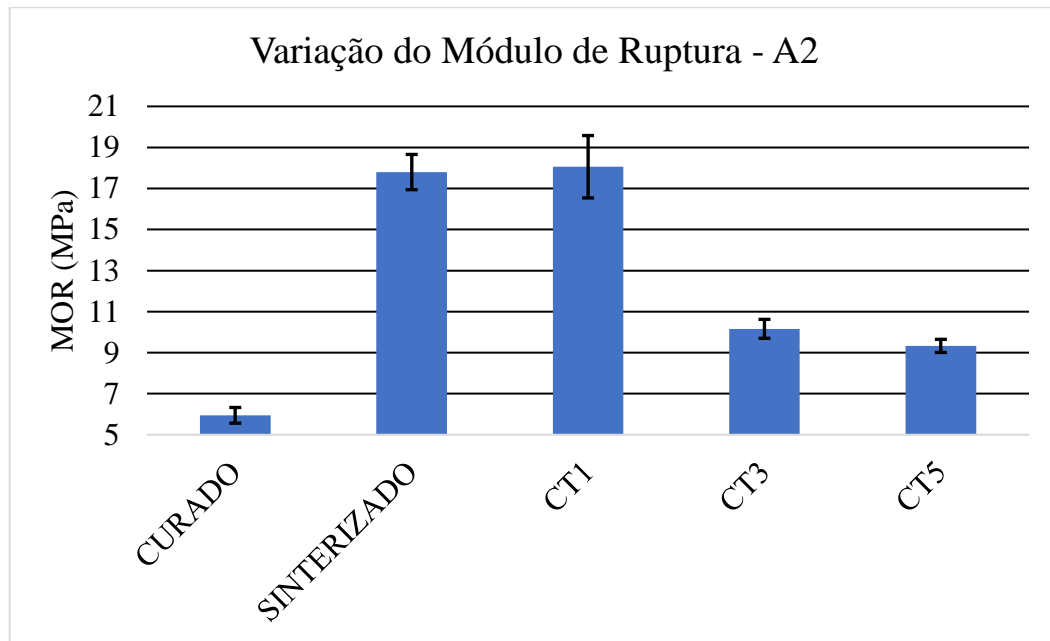
Figura 27. Variação do MOR do material A1 para diferentes ciclos térmicos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O gráfico da Figura 28 mostra que o material A2 teve um grande aumento do seu módulo de ruptura após a sinterização, de 5,95 MPa para 17,80 MPa. É possível verificar que o material A2 não teve seu MOR afetado pelo CT1, porém há uma grande queda em seu valor após CT3 e CT5, atingindo os valores de 10,16 MPa e 9,33 MPa, respectivamente. Os valores estão de acordo com os dados das Fichas de Dados Técnicos. Após um certo número de ciclos térmicos esse MOR pode estabilizar, pois à medida que as trincas crescem, elas aumentam a resistência às suas respectivas propagações, necessitando de um “aporte” maior de energia para propagarem.

Figura 28. Variação do MOR do material A2 para diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6. ENERGIA DE FRATURA (Y_{WOF})

Durante o procedimento de produção do entalhe, principalmente nos momentos em que se teve que fazer adaptações nas máquinas de corte, algumas amostras tiveram que ser descartadas. As amostras com o entalhe foram então ensaiadas e os resultados são mostrados nas Figuras 25 e 26. Os corpos de prova que apresentaram um crescimento instável de trinca foram descartados, devido à uma possível superestimação dos valores de energia. Esses CPs descartados estão indicados na Figura 25 e 26.

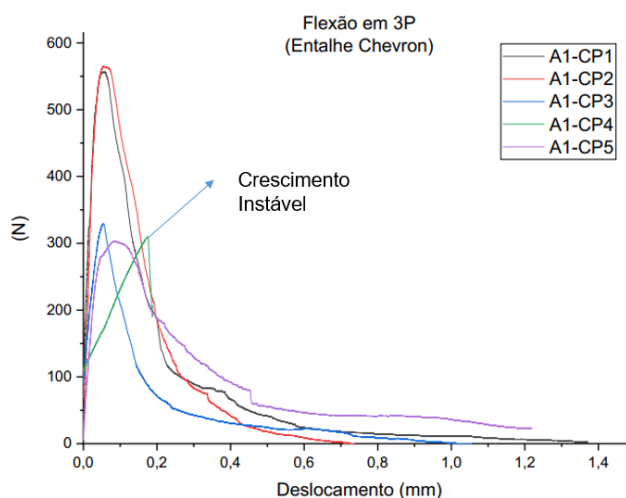
As energias de fratura foram medidas calculando-se a área abaixo da curva e dividindo-a pelos valores de área da secção transversal. Utilizou-se as médias para calcular os valores, e eles estão apresentados na Tabela 12. As Energia de fratura obtidas estão de acordo com a literatura. (BRADT; PERETZ, 1983; CRISTANTE NETO, 2019; GARCIA, 2010; NAKAYAMA J.; BRADT, 1981)

Tabela 12. Energia de fratura dos materiais A1 e A2.

Material	γ_{wof} (J/m ²)	Desvio
A1	83,84	22,65
A2	99,41	6,30

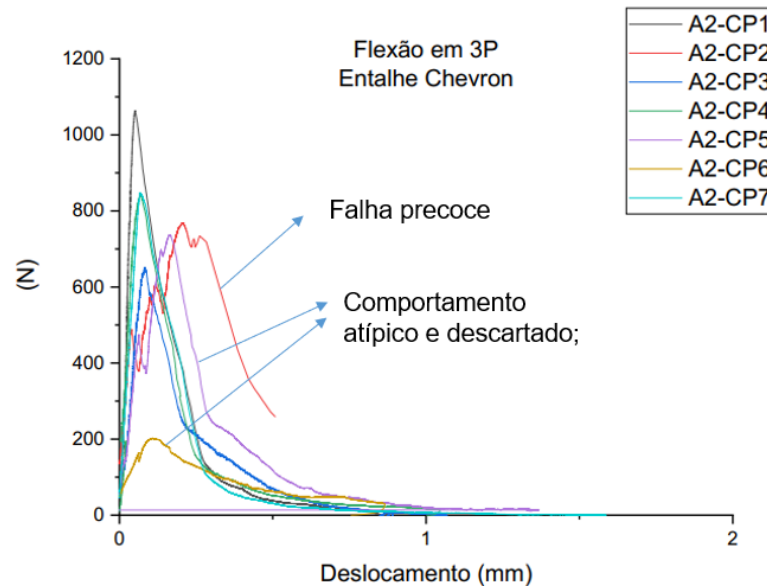
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O Material A1, apresentou uma energia de fratura menor e maior sensibilidade ao entalhe. As tensões atingidas são consideravelmente menores que as tensões obtidas no material A2. Enquanto que a capacidade de deformação em ambos foi bastante similar. As variações das curvas dentro dos mesmos materiais são esperadas, já que o ensaio de Flexão é bastante sensível a defeitos de superfície e o volume ensaiado é pequeno. Além disso, é possível observar um desvio padrão elevado para energia de fratura do material A1. Fato que pode ser atribuído, provavelmente, à algum erro gerado durante a metodologia do ensaio e, inclusive, até mesmo a preparação da amostra. Com o intuito de reduzir o desvio padrão apresentado, é sugerido utilizar um número maior de amostras nos trabalhos futuros. Os resultados estão expostos nas Figuras 29 e 30.

Figura 29. Curvas carga versus deslocamento do material A1.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 30. Curvas carga versus deformação do material A2.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.7 PARÂMETROS R , R_{st} E R''' .

Os parâmetros R , R_{st} e R''' foram calculados conforme as Equações 16, 17 e 18, respectivamente. Seus valores estão expostos na Tabela 13. Os valores apresentados mostram que o R do material A1 é mais elevado e portanto, ele deve apresentar uma maior resistência à iniciação de trinca. O Material A1, possui uma relação de E/MOR maior, e, portanto, apresenta maior resistência a iniciação das trincas. Porém esse resultado é inconsistente com os Delta de Temperatura críticos. O Material A2, apresentou menor parâmetro de resistência ao choque térmico, porém apresentou maior resistência ao Dano por Choque térmico (R''') e maior estabilidade de trinca sob tensão térmica (R_{st}). Os valores de condutividade térmica e Coeficiente de Poisson, necessários para calcular R , R_{st} e R''' foram retirados da literatura e correspondem à 8,12 e 17,9 ($^{\circ}C^{-1}$) e 0,05 (valor típico para concretos refratários), respectivamente. (BRADT, 1993; CRISTANTE NETO, 2019)

Tabela 13. Parâmetros R, Rst e R''' dos materiais A1 e A2.

Material	R	Rst	R'''
A1	58,057	0,188	$9,9 \times 10^{-6}$
A2	31,58	0,222	$4,69 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Todos os ensaios foram concluídos, e o Material A2 apresentou um conjunto melhor de parâmetros de resistência ao choque térmico (R , R_{st} e R'''), adotados como critério para desempenho. Os ensaios de caracterização mostraram que o procedimento de preparação dos corpos de prova foi feito de maneira adequada, já que os valores medidos de densidade, porosidade, análise química, mineralógica e resistência mecânica estavam de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante. Além disso, o material A2 apresentou uma espinelização *in-situ*, capaz de amplificar a resistência ao choque térmico do refratário, mas principalmente sua resistência à corrosão na linha de escória.

O número de ciclos foi reduzido, e para que se possa entender o desempenho dos objetos do estudo, é necessário que em trabalhos futuros se observe o comportamento em um número maior de ciclos. O número de amostras também deve ser aumentado para os ensaios de flexão, *sonelastic* e energia de fratura.

A Energia de Fratura é uma medida extremamente sensível, portanto, deve-se fazer um estudo mais aprofundado das medidas obtidas, bem como a validação desses dados. Os parâmetros foram calculados com propriedades medidas e propriedades retiradas da literatura. Isso pode ter causado desvios da realidade e, portanto, em trabalhos futuros é razoável que se faça essas medidas dentro dos mesmos corpos de prova a serem testados. Além disso, é sugerido um estudo da resistência à corrosão destes materiais em trabalhos futuros.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T. A.; LANDINI, C. A.; BRADT, R. C. Micro-Crack Growth in Alumina Refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, p. 730–735, 1981.
- ARNOSTI JR., S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Variáveis críticas no processo de secagem de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 45, n. 292–293, p. 107–118, 1999.
- ASTM C401. ASTM C401-12 - Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories. In: **Book of Standards Volume: 15.01**. West Conshohoken: [s.n.].
- ASTM C71. ASTM C71-12(2018) - Standard Terminology Relating to Refractories. In: **ASTM Volume 15.01: Refractories, Activated Carbon; Advanced Ceramics**. Charles A. ed. West Conshohoken: [s.n.].
- BARNERJEE, S. Properties of Refractories. In: **Refractories Handbook**. Charles A. ed. Wheaton, Illinois: Marcel Dekker, Inc, 2004. p. 491.
- BARRY, C.C.; GRANT, N. M. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. [s.l: s.n.].
- BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. **Fundamentals of Ceramics**, p. 1–612, 2002.
- BAYOUMI, I. M. I.; EWAIS, E. M. M.; EL-AMIR, A. A. M. Rheology of refractory concrete: An article review. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, p. 1–17, 2021.
- BRADT, R. C. Elastic Moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories. **Key Engineering Materials**, v. 83, p. 195–183, 1993.
- BRADT, R. C.; PERETZ, I. Linear Thermal Expansion Coefficients of Mullite-Matrix Aluminosilicate Refractory Bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, p. 823–829, 1983.
- BROSNAN, D. A. Corrosion of Refractories. In: **Refractories Handbook**. Marcel Dek ed. Clemson, South Carolina: [s.n.].
- CARMONA, S.; AGUADO, A. New model for the indirect determination of the tensile stress-strain curve of concrete by means of the Brazilian test. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 45, n. 10, p. 1473–1485, 2012.
- CRISTANTE NETO, Â. **Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-fornos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2019.
- CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 199–215, 2003.
- FURNAS, C. C. Grading Aggregates. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1052–1058, 1931.

GARCIA, G. C. R. **Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário, contendo agregados de andaluzita, sinterizado em diferentes temperaturas.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

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

GERE, J. M. ;BARR. J. G. **Mechanics of Material.** [s.l: s.n.].

HASSELMAN, D. P. H. Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, p. 535–540, 1963.

HASSELMAN, D. P. H. Unified Theory of Thermal Shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 600–604, 1969.

HAYDEN, W.; MOFFAT, W. G.; WULFF, J. **Mechanical Behavior.** 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1965.

HOMENY, J.; BRADT, R. C. Aggregate distribution effects on the mechanical properties and thermal shock behavior on model monolithic refractory systems. **Advances in Ceramics**, v. 13, p. 110–130, 1985.

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

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

KRIETZ, L. Refractories Castables. In: **Refractories Handbook.** [s.l.] Marcel Dekker, Inc, 2004. p. 491.

LEE ET AL, W. E. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 56, p. 145–167, 2001.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Characteristics of colloidal silica and its effects on refractory castables. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 141–147, 2010.

MOURÃO, M. B. **Introdução a Siderurgia.** [s.l: s.n.].

NAKAYAMA J., H. Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials. **Journal of the American Ceramic Society**1, v. 48, p. 583–587, 1965.

NAKAYAMA J., H.; BRADT, R. C. Crack Stability in the Work-of-Fracture Test, Refractory Applications. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 64, 1981.

NAKAYAMA, J.; ISHIZUKA, M. Experimental Evidence for Thermal Shock Damage Resistance. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 7, p. 666–669, 1966.

NEVES, E. et al. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de soluções aquosas salinas de alumínio e magnésio. **Cadernos UniFOA**, v. 7, n. 1 (Esp.), p. 85–89, 2017.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I. **Cerâmica**, v. 46, 2000.

PILEGGI, R. G. et al. High performance refractory castables : Particle size design. **Refractories Applications and News**, v. 8, n. 5, p. 17–21, 2003.

SAKAI, M.; ICHIKAWA, H. Work of fracture of brittle materials with microcracking and crack bridging. **International Journal of Fracture**, v. 55, p. 65–79, 1992.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: A chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 127–143, 2014.

SARKAR, R. Particle size distribution for refractory castables: A review. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 65, n. 3, p. 82–86, 2016.

SCHREIBER, E.; ORSON, A. L.; SOGA, N. Elastic Constants and their measurements. **Journal of Applied Mechanics**, v. 42, n. 3, p. 747–748, 1975.

TAYLOR, W. H. **Materials, Structure of Silimanite and Related**. [s.l: s.n.].

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORY JR., A. R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v. 37, p. 7–16, 1991.