



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DE COMPOSIÇÕES E TRATAMENTOS TÉRMICOS DE REFRAATÓRIOS DO SISTEMA ALUMINA-ZIRCÔNIA-SÍLICA

Adielson Rafael Oliveira Marinho¹ - Unifesspa
Adriano Alves Rabelo² - Unifesspa

Agência Financiadora: CNPq

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Tecnologia

1. INTRODUÇÃO

"Material refratário é definido como sendo um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas" [1]. Sabe-se que refratários do sistema alumina-zircônia-sílica se distinguem dos refratários à base de mulita/argilas devido suas excelentes propriedades, uma vez que aliam: "alta refratariedade, resistência ao ataque químico, módulo de elasticidade e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos" [2], características da alumina; bem como a "melhoria na resistência à flexão e aumento da tenacidade à fratura" [3,4], inerentes a uma segunda fase como a zircônia e a sílica. Contudo, dependendo das condições de processamento e estequiometria das composições, "o aumento na adição de sílica tende à formação de mulita, uma fase de elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico" [5].

Em outros estudos, verifica-se que os valores do módulo de ruptura (MOR) destacam a importância de adicionar pequenas quantidades de sílica para a formulação refratária, uma vez que a formação *in situ* de mulita resulta em melhoria das características microestruturais. "Esta microestrutura possui a ligação mais forte entre os grandes grãos de alumina tabular e entre o agregado e a matriz de alumina fina, resultando, por sua vez, em um refratário com maior resistência mecânica" [6]. A forma mais viável de se atingir teores finais maiores de mulita é a partir da diminuição da temperatura inicial de mulitização, que pode ser facilitada com a utilização de precursores de alta reatividade, como a alumina reativa e a microssílica.

Dessa forma, esse trabalho objetiva avaliar formulações refratárias de alumina/zircônia manométrica com adições de microssílica, quanto às suas propriedades tecnológicas, considerando tratamento a alta temperatura e sua influência sobre a formação das fases e microestruturas finais, bem como estabelecer de que forma essas características influenciam na resistência mecânicas e resistência ao choque térmico de tais materiais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizadas aluminas diferenciadas, de modo a estimular a reatividade pelas diversas distribuições de tamanho de partículas. Os óxidos usados foram: alumina calcinada, alumina reativa, alumina tabular, alumina eletrofundida, microssílica e zircônia.

Foram preparadas formulações para 2 tipos de corpos de prova (CP's): amostras cilíndricas (*pastilhas*) com 1,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, submetidas ao ensaio por método de Arquimedes e difração de Raios X; e amostras em forma de paralelepípedo (*barrinhas*) com 6,0 cm de comprimento, 2,0 cm de largura e 0,7 cm de espessura, para ensaios de resistência ao choque térmico e módulo de ruptura à flexão. A Tabela 01 expressa as formulações estabelecidas para confecção dos corpos de prova.

¹Graduando do curso de Bacharelado em Engenharia de Materiais (FEMAT/IGE/Unifesspa). Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq). E-mail: adielson.marinho@gmail.com.

²Professor Associado da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará e Diretor da Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT/IGE/Unifesspa). E-mail: adriano@unifesspa.edu.br.

Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

Os pós de partida foram pesados e adicionados em recipiente adequado, de polietileno, juntamente com 1,5%p. de ácido esteárico como ligante, álcool isopropílico e esferas de zircônia como meio de moagem. Em seguida o recipiente foi submetido ao moinho de bolas por 2 h para homogeneização, dando origem a uma barbotina, que após seca com jato de ar quente, foi peneirada em 100 mesh. Para a conformação das *pastilhas*, utilizou-se prensa hidráulica uniaxial com carga de 2 toneladas, sendo confeccionados 6 CP's para cada temperatura de sinterização: 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C. Para as *barrinhas* utilizou-se carga de 5 toneladas, obtendo-se 3 CP's para cada formulação (de F2 a F4 somente) para 2 diferentes tempos de sinterização: 1600 °C/2h e 1600 °C/10h. Inicialmente todas as amostras passaram pelo ensaio do Método de Arquimedes para determinação de porosidade e absorção de água.

Tabela 01 – Formulações utilizadas para confecção dos refratários aluminosos.

Componente	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
Alumina tabular	75	60	45	40
Alumina reativa	5	20	20	20
Alumina calcinada	15	5	5	5
Alumina eletrofundida	-	5	5	5
Microsílica	-	5	20	20
Zircônia monoclinica	5	5	5	10

A avaliação qualitativa do efeito do choque térmico e ciclagem térmica foi executada tendo como base as normas ASTM 1171 e ABNT NBR 13202. Utilizou-se um forno mufla até 825 °C e, com auxílio de uma tenaz, inseriu-se um cadinho de grafita contendo os corpos de prova em forma de *barrinha* no interior do forno. Seguiu-se com 12 minutos de aquecimento para homogeneizar a temperatura na amostra, retirada do forno, imersão dos CP's em recipiente contendo água a 25 °C e, após permanência em água por 5 minutos, as amostras ficaram mais 5 minutos ao ambiente, completando assim um ciclo. Foram executados até 20 ciclos, tomando nota do número do ciclo onde surgiu a primeira trinca em cada amostra e o número de ciclos até a fratura.

O módulo de ruptura à flexão (MoR) foi realizado com uso de uma máquina de ensaios universal da marca Emic, modelo DL10000, para flexão em 3 pontos, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min e distância entre apoios de 5 cm. Aqui foram ensaiados corpos de prova em forma de *barrinha*, somente provenientes das sinterizações a 1600 °C, com tempo de residência em forno por 2 e por 10 horas. A análise mineralógica foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com ânodo de Cobre e filtro de Níquel. As varreduras utilizadas foram de 20° a 80°, theta/2theta. O software X'Pert HighScore foi usado para a identificação das fases formadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral os refratários apresentaram valores satisfatórios para porosidade aparente, ficando dentro das médias comumente encontradas na literatura. Ferrari e Rodrigues [6] obtiveram valores de porosidade média de 22% em uma formulação semelhante a F1, contudo, utilizando um agregado multizircônia e sinterizando a 1510 °C. É bom destacar que, por envolver um agregado, a multizircônia ocorrida não foi *in situ* neste caso, fato que nos leva a afirmar que mesmo com 25% de porosidade a 1400 °C, F1 se apresenta como uma boa composição, haja vista que sua absorção de água pode ser considerada baixa e a temperatura de sinterização é menor que a do trabalho citado, dispensando um maior gasto energético.

Com a variação das formulações de F1 para F2, F3 e F4 culminando no acréscimo do teor de alumina reativa e na adição e aumento da porcentagem em peso de microsílica, percebe-se que as propriedades tecnológicas melhoraram gradativamente para praticamente todos os casos. Em F3, sinterizada a 1500 °C, resultou uma porosidade de apenas 0,44%. Um resultado significativo se levarmos em consideração o tipo de aplicação do refratário. Na indústria siderúrgica, por exemplo, durante a utilização dos refratários, "(...) metal e escórias podem penetrar nos poros e alterar a face quente do refratário. Tais

Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

efeitos de alteração são comuns em todos os tipos de refratários e enfatizam o papel da porosidade na degradação dos mesmos" [7].

Nas palavras de MAGLIANO e PANDOLFELLI:

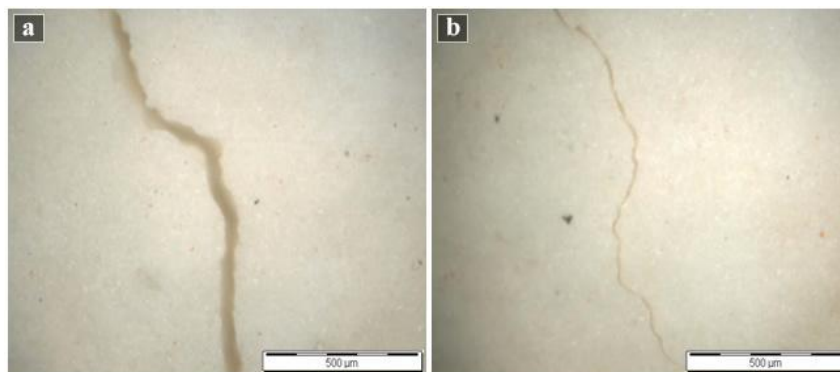
A presença de aluminas mais reativas favorece a etapa de dissolução. Nesta etapa ocorre difusão de íons alumínio da estrutura cristalina do sólido pelo rompimento das ligações da α -alumina, não necessitando, assim, de temperaturas tão elevadas quanto para aluminas menos reativas para que quantidades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

Os resultados das propriedades tecnológicas para as amostras tipo barrinha, destacaram o ganho de densidade para os CP's sinterizados por 2 h em relação às *pastilhas* nos mesmos parâmetros. Contudo, era esperado um aumento de densidade que não ocorreu para esse tempo de 10 h. Isso pode indicar uma baixa influência do tempo de sinterização para tais formulações. Isso também pode ser atribuído ao fenômeno conhecido como *crescimento exagerado de grão*, "(...) quando o grão cresce rapidamente e ultrapassa os poros e estes tendem a ficarem presos no interior do grão. Poros no interior do grão não serão fechados, pois os processos difusionais são extremamente lentos e a peça não densificará" [8].

Dos 12 corpos de prova submetidos ao choque térmico, apenas 1 apresentou falha catastrófica. É importante lembrar que a alumina é reconhecida por sua baixa resistência ao choque térmico. Contudo, os CP's testados neste trabalho tiveram desempenho de resistência ao choque térmico bastante satisfatório. A temperatura de ensaio ($\Delta T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) é cerca de 70% da temperatura de trabalho para esse tipo de refratário quando aplicado na indústria siderúrgica, sendo capaz, então, de gerar tensões térmicas suficientes para simular as solicitações de serviço.

Somente a amostra de F2-2/10h teve ruptura durante as ciclagens e notou-se que justamente as amostras sinterizadas por 10 h apresentaram maior suscetibilidade ao trincamento. Os CP's de F3/2h apresentaram o melhor desempenho no ensaio, pois, além de não apresentarem a primeira trinca visível somente após o 10º ciclo. A Figura 01 apresenta duas trincas diferentes num mesmo corpo de prova (F2-3/10h) onde é possível notar o aspecto das mesmas, indicando o crescimento e o surgimento de novas trincas.

Figura 01. a - trinca bem desenvolvida e de largura elevada indicando tendência à falha catastrófica do CP; b - trinca em crescimento no sentido inferior-superior da imagem.



Sabe-se que todo material possui defeitos internos tais como trincas, microtrincas, poros, inclusões e etc. Para certo valor de temperatura e com as tensões que aparecem em um resfriamento brusco, geralmente, o maior destes defeitos irá iniciar a trinca que poderá levar o componente a falha total. Segundo Kingery [9],

"(...) isso ocorre devido tais defeitos atuarem como concentradores de tensões e tenderem a propagar em consequência da transformação da energia elástica armazenada no corpo, em

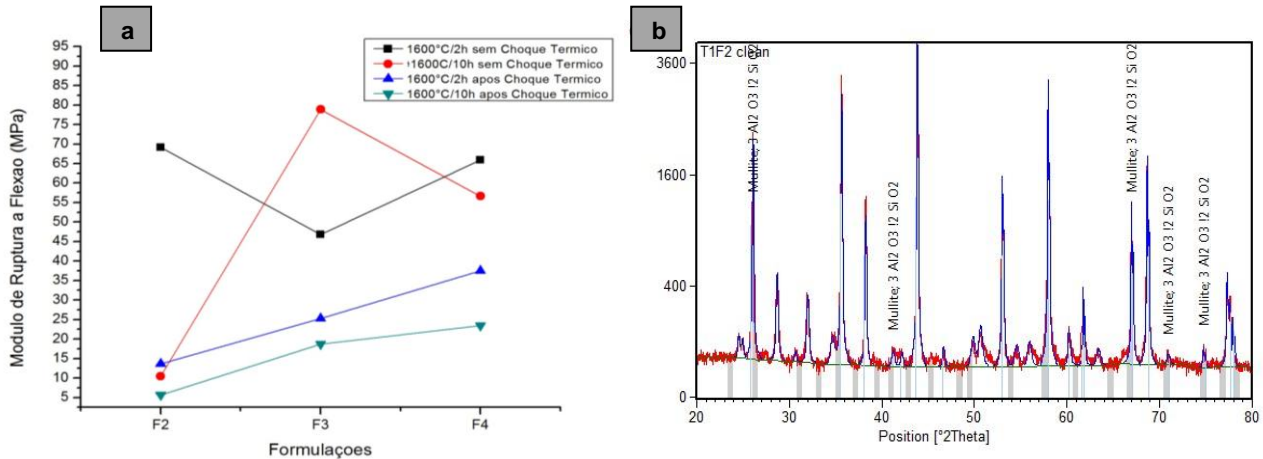
Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

energia superficial (ou energia cinética de propagação da trinca). Essa se torna a força motriz para nucleação e propagação de uma trinca".

Os resultados do ensaio de flexão em três pontos estão expressos na Figura 02.a.

Figura 02.a - MoR em função das 3 formulações e condições de queima após ensaios de choque térmico e ciclagem térmica; b - Difratoograma de raios X da formulação F2 sinterizado a 1400°C/2h.



A análise do gráfico na figura condiz com a literatura geral, uma vez que nota-se realmente uma queda do módulo de ruptura (MoR) para os CP's após o ensaio de choque térmico (linhas azul e verde), demonstrando, contudo, uma crescente resistência com o aumento da porcentagem em peso de microsilica e zircônia (de F2 a F4).

Destaca-se o fato de que as formulações sinterizadas por 10 horas, tanto sem choque térmico quanto após o tratamento, também tiveram desempenho inferior àquelas sinterizadas por 2 horas. Isso mesmo com o fato de que o maior valor de MoR encontrado foi de uma amostra sinterizada por 10 horas sem sofrer choque térmico (F3/10h). Entretanto, F2/10h foi umas amostras com menor resistência (aproximadamente 10 MPa). Essa disparidade indica um erro padrão considerável.

"Típicamente, refratários apresentam resistência à flexão na faixa de 10 a 40 MPa (~1500 a 6000 psi) à temperatura ambiente" [10]. Dessa forma, os valores obtidos neste trabalho estão dentro do esperado, com alguns casos superando as expectativas.

A Figura 02.b apresenta o resultado de difração de Raios X da formulação F2 sinterizada a 1400°C/2h. A difração indicou a presença da fase mulita em algumas amostras, ocorrência que condiz com a elevada resistência à fratura e trincamento obtidas no ensaio de choque térmico, resultantes também pelas excelentes propriedades refratárias da mulita, como citado anteriormente.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comparação entre os resultados das propriedades tecnológicas nos permitiu prever que as fases formadas foram capazes de melhorar as propriedades termomecânicas dos refratários estudados, contudo, o ensaio de choque térmico foi o ponto primordial para avaliação do sucesso do trabalho.

Mesmo para refratários aluminosos, os quais se apresentam normalmente com baixa resistência ao choque térmico, pôde-se notar que a escolha adequada dos pós de partida e formação da fase mulita foram capazes de garantir desempenhos satisfatórios a tais refratários. Os resultados obtidos na ciclagem térmica demonstraram, porém, que a sinterização por tempo mais prolongado não foi eficiente em contraste ao tempo inferior de tratamento, haja visto que o trincamento e as tensões térmicas foram mais severos nessas amostras com microestrutura mais refinada.



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

Futuramente podem ser estudadas as propriedades termomecânicas desses refratários quando submetidos a outros tempos de sinterização e temperaturas de choque térmico mais elevadas, visando adequar os ensaios cada vez mais à realidade de condições de serviço nas quais são exigidos.

REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Definição de materiais refratários - NBR 8826**, 1997.
- [2] MELO, F.C.L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989. 82 f. Dissertação - Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1989.
- [3] CASELLAS, D., RÀFOLS, I., LLANES, L., ANGLADA, M. Fracture toughness of zircônia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, vol.17, p. 11-20, 1999.
- [4] EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, p. 187-206, 1990.
- [5] MAGLIANO, M. V. M., PA NDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, vol. 56, p. 368-375, 2010.
- [6] FERRARI, C.R., RODRIGUES, J.A. Microstructural features of alumina refractories with mullite-zirconia aggregates. **Boletín de la Sociedad. Española de Cerámica y Vidrio**, vol. 42, n. 1, p. 15-20, 2003.
- [7] MOTA, R.C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais UFC. 2010.
- [8] Ciência dos Materiais Multimídia. Capítulo 17 - **Sinterização**. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=153>
- [9] KINGERY, W. D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, vol.38, n.1, p.3-15, 1955.
- [10] CUNHA-DUNCAN, F. N., BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, vol.49, n.312, p. 199-215, 2003. ISSN 1678-4553.