



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO DANO POR CHOQUE TÉRMICO DE
REFRATÁRIO DE ALTA ALUMINA**

JOSÉ CHARLES MORAES DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO DANO POR CHOQUE TÉRMICO DE
REFRATÁRIO DE ALTA ALUMINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, área de concentração Materiais e Metalurgia, para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA INDUSTRIAL.
Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

JOSÉ CHARLES MORAES DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO DANO POR CHOQUE TÉRMICO DE
REFRATÁRIO DE ALTA ALUMINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, área de concentração Materiais e Metalurgia, para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA INDUSTRIAL.
Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

Marabá, 26 de janeiro de 2018.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará/IGE - Orientador

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará/IGE - **Membro Externo**

Prof. Dr. Franco Jefferds dos Santos Silva
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará/IGE - **Membro Externo**

Prof. Dr. Roberto Tetsuo Fujiyama
Universidade Federal do Pará/PPGEI - **Membro Interno**

Dedico este trabalho a minha mãe Lucia, meu pai Chagas (em memória) e ao meu filho, Lucas Alexandre Mantovani Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que tem acontecido.

A minha mãe, dona Lucia, pelo incentivo e apoio dedicado nessa etapa e em toda minha vida.

Ao professor e colega de mestrado Marcio Mafra, pela confiança depositada em mim.

Ao meu orientador, professor Dr. Adriano Alves Rabelo, pela paciência, contribuição e auxílio na execução deste trabalho.

Aos professores doutores Elias e Renata Fagury pelos ensinamentos e conselhos prestados durante o curso.

Aos amigos e colegas do curso, principalmente Jailes, parceiro de graduação, pós-graduação, trabalhos acadêmicos e cachaças.

Ao Professor Wassim Raja e seu monitor Pablo Edson da UFPA-Campus Tucuruí, pela disponibilidade para realização dos ensaios de flexão.

Ao amigo Pablo, graduando de engenharia de materiais, pelo apoio na realização dos ensaios térmicos.

Aos amigos Priscila e Elton, que estiveram presentes em quase todos os procedimentos experimentais e que contribuíram significativamente para realização desse trabalho.

A minha amiga Camila, pelo apoio e por ter me apresentando a Ingrid.

Ao meu grande amigo Marcinato, pelo incentivo nas horas difíceis.

Aos meus amigos Kledson, Érika, Karilene e João pelas viagens e cachaçadas.

Aos meus amigos Délio e Paolo pelos churrascos e momentos descontraídos.

A minha amiga e namorada Ingrid Diógenes, por estar ao meu lado me estimulando a concluir essa dissertação.

RESUMO

Os materiais refratários do sistema alumina-mulita-zircônia apresentam excelente resistência ao choque térmico e possibilitam alto desempenho em solicitações de desgaste e corrosão. A qualidade dos refratários de alumina, muito utilizados no setor siderúrgico, está associada com a presença da fase mulita em sua microestrutura, que pode ser obtida *in situ* ou pela adição do pó pré-formado. A mulita possui a capacidade de elevar a resistência mecânica devido a melhor densificação, enquanto a alumina proporciona alta refratariedade, resistência à compressão e estabilidade química, e a adição de zircônia altamente reativa possibilita o aumento da tenacidade à fratura. Neste trabalho, foram estudados refratários de alta-alumina com 5,0% em peso de zircônia nanométrica, verificando a influência da granulometria dos agregados de mulita, mantida em 20% em peso. Utilizou-se agregados de mulita de até 1 mm e finos da ordem de 75 μm e os corpos de prova foram sinterizados a 1600 °C por 5 horas. As microestruturas foram avaliadas para analisar a influência da mistura de agregados com uma distribuição contínua e com os agregados finos ou grossos separadamente, substituindo parcialmente a alumina no refratário. Caracterizou-se as distribuições granulométricas das matérias-primas e os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência ao choque térmico, módulo de ruptura a frio, densidade e porosidade aparente pelo método de Arquimedes, formação de fases por difração de raios X e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: Alumina, agregados múltiplos, zircônia, choque térmico, granulometria.

ABSTRACT

The alumina-mullite-zirconia refractory materials exhibit excellent thermal shock resistance and provide high performance in wear and corrosion applications. The quality of alumina refractories, which are widely used in the steel industry, is associated with the presence of a mullite phase in its microstructure, which can be obtained *in situ* or by the addition of the preformed powder. Mullite has the ability to raise mechanical strength due to better densification, while alumina provides high refractoriness, compressive strength and chemical stability, and the addition of highly reactive zirconia enables increased fracture toughness. In this work, high alumina refractories with 5.0% by weight of nanometric zirconia were studied, verifying the influence of the granulometry of the mullite aggregates, maintained at 20% by weight. Mullite aggregates up to 1 mm and fine aggregates in order of 75 μm was used, and the samples were sintered at 1600 °C for 5 hours. The microstructures were evaluated to analyze the influence of the aggregate mixture with a continuous distribution and with the fine or coarse aggregates separately, partially replacing the alumina in the refractory. It was characterized the granulometric distributions of the raw materials and the samples were submitted to thermal shock resistance tests, cold rupture modulus, density and apparent porosity by the Archimedes method, phase formation by X-ray diffraction and microstructural analysis by scanning electron microscopy.

Key words: Alumina, mullite aggregates, thermal shock, granulometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mercado brasileiro de refratários por seguimento industrial.....	15
Figura 2: Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. a) uma trinca antes da indução da transformação de fases das partículas ZrO_2 . b) parada da trinca devido a transformação de fases induzida pela tensão.....	25
Figura 3: "Pato pateta" analógico para três modos de carregamento de trinca. (a) Trinca/bico fechado. (b) Modo de abertura. (c) Modo deslizante. (d) Modo de rasgamento.	27
Figura 4: Corpo de prova para ensaio de flexão em três pontos para determinar K_{Ic}	29
Figura 5: Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento: a) partículas isodimensionais e b) partículas bidimensionais.	31
Figura 6: Influência da porosidade sobre o módulo de.....	32
Figura 7: Influência da porosidade sobre a resistência	33
Figura 8: Esquema mostrando a tendência de concentração e de redistribuição de tensões devido à existência de um defeito (entalhe).....	34
Figura 9: a) Representação esquemática do método da cunha e detalhes da construção das peças de transmissão de carga, (b) geometria da amostra, dimensões e secção transversal mostrando a região por onde a trinca propaga (medidas em mm), (c) detalhes do entalhe, das ranhuras laterais e da secção de fratura após teste.	36
Figura 10: Fluxograma das etapas.....	39
Figura 11: a) matriz de prensagem; b) prensa hidráulica; c) CP após sinterização. .	41
Figura 12: Barras entalhadas: a) CP contendo agregado de mulita fina, b) CP com agregado de mulita grossa.....	42
Figura 13: Equipamentos utilizados: a) Politriz; b) disco de corte.	43
Figura 14: Execução do ensaio: a) CP's dentro no forno; b) momento da retirada. ..	43
Figura 15: a) Máquina universal de ensaios, b) instante de execução do ensaio.	44
Figura 16: (a) Difratômetro de raios X e (b) trocador de calor.	45
Figura 17: (a) Politriz semiautomática e (b) pastas de diamante.....	46
Figura 18: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura, (b) Espectrômetro de raios X por dispersão em energia.....	47
Figura 19: Peça desmoldada.....	48

Figura 20: Peça após sinterização.	48
Figura 21: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas: A - alumina, Z - zircônia e M - agregado de mulita.	51
Figura 22: DRX da formulação H, em três temperaturas de sinterização.	52
Figura 23: DRX da formulação I, na temperatura de 1400 °C.....	52
Figura 24: Micrografias da formulação F, que contêm agregado de mulita fina.	53
Figura 25: Micrografias da formulação G, que contêm agregado de mulita grosseira.	53
Figura 26: MEV da formulação H sinterizada a 1400 °C/5h.	54
Figura 27: MEV da formulação H sinterizada a 1500 °C/5h.	55
Figura 28: MEV da formulação H sinterizada a 1600 °C/5h.	56
Figura 29: Micrografia mostrando o perfil do entalhe do corpo de prova usado nos testes de propagação estável de trinca.....	57
Figura 30: Micrografia do perfil do entalhe com anomalia.	57
Figura 31: MEV do perfil entalhado com presença de anomalia, trinca e microtrinca.	58
Figura 32: Propagação da trinca até a ruptura.	59
Figura 33: Corpos de prova entalhados após ensaio de flexão em três pontos.	60
Figura 34: Módulo de elasticidade para as formulações F e G.	61
Figura 35: Variação do módulo de elasticidade em função.....	61
Figura 36: Módulo de ruptura à flexão após os ciclos.	62
Figura 37: Energia de fratura dos refratários para as formulações F e G.	63
Figura 38: Parâmetro de resistência ao dano por.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das cerâmicas	18
Tabela 2: Compostos de cerâmica com seus pontos de fusão.	19
Tabela 3: Refratários, em relação à sua composição química.	20
Tabela 4: Propriedades mecânicas das cerâmicas de engenharia.	21
Tabela 5: Propriedades da mulita.....	26
Tabela 6: Composição química do agregado de mulita (% massa).	38
Tabela 7: Tamanho médio das partículas, em μm	38
Tabela 8: Composição das amostras, em %p.....	39
Tabela 9: Propriedades tecnológicas dos corpos de prova.....	49
Tabela 10: Observações acerca do ensaio de choque térmico.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMZ	alumina-mulita-zircônia
AM	Alumina-mulita
R	Parâmetro de resistência ao choque térmico
R''''	Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico
MoR	Módulo de ruptura
σ_f	Resistência à flexão em três pontos
S	Distância entre os apoios do teste
B	Largura do corpo de prova
W	Altura do corpo de prova
P	Carga de fratura
K_{Ic}	Tenacidade à fratura
Y	Fator geométrico da amostra
a	Dimensão característica do entalhe
E	Módulo de elasticidade
E_0	Módulo de elasticidade do material sem porosidade
p	Fração volumétrica da porosidade
F	Formulação contendo agregado de mulita fina e sinterizado a 1600 °C
G	Formulação contendo agregado de mulita grossa e sinterizado a 1600 °C
H*	Formulação contendo 50% agregado de mulita fina e 50% grossa e sinterizado a 1400 °C
H**	Formulação contendo 50% agregado de mulita fina e 50% grossa e sinterizado a 1500 °C
H***	Formulação contendo 50% agregado de mulita fina e 50% grossa e sinterizado a 1600 °C
I*	Formulação contendo uma distribuição contínua de agregado de mulita e sinterizado a 1400 °C
I***	Formulação contendo uma distribuição contínua de agregado de mulita e sinterizado a 1600 °C
P_M	Força aplicada pela máquina de ensaios
P_H	Força horizontal para a abertura da trinca
β	Ângulo da cunha

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Geral	18
2.2	Específicos.....	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Materiais cerâmicos	19
3.2	Refratários.....	20
3.2.1	Alumina.....	22
3.2.1.1	<i>Alumina calcinada.....</i>	<i>23</i>
3.2.1.2	<i>Alumina eletrofundida.....</i>	<i>24</i>
3.2.1.3	<i>Alumina reativa.....</i>	<i>24</i>
3.2.2	Zircônia.....	24
3.2.3	Mulita.....	26
3.3	Fatores que afetam as propriedades termomecânicas dos materiais cerâmicos.....	27
3.3.1	Tenacidade à fratura.....	27
3.3.2	Choque térmico	30
3.3.3	Influência do agregado	31
3.3.4	Influência da porosidade.....	33
3.3.5	Influência do entalhe.....	34
3.3.6	Energia de fratura	35
3.3.7	Fratura sob tensão térmica	36
3.4	Método da cunha	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Preparação de amostras	40
4.1.1	Preparação dos corpos de prova.....	41
4.1.2	Caracterização estrutural, morfológica e termomecânica.....	42
4.1.3	Entalhe e tratamento térmico.....	43
4.1.4	Choque térmico	44
4.1.5	Ensaio mecânico	45
4.1.6	Análise mineralógica.....	45
4.1.7	Análise microestrutural	46

4.1.8	Método da cunha	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Propriedades tecnológicas	50
5.2	Análise mineralógica – Difração de raios X	51
5.3	Análise morfológica	53
5.4	Propriedades gerais e choque térmico.....	59
6	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

O consumo de refratários fortemente ligado à indústria de metalurgia de metais, especialmente a siderúrgica. No mercado nacional, o consumo total de refratários aumentou quase 100 mil toneladas entre 1998 e 2008, passando de um patamar de 412 mil para alcançar nível próximo a 500 mil toneladas anuais.

De acordo com Lobato (2009) o consumo de refratários no Brasil, deverá crescer 3,3% ao ano até 2028. Tal projeção foi levantada com base na expectativa de crescimento da produção de aço e cimento no período, além do crescimento do PIB e da redução do consumo específico.

No setor industrial, a siderurgia é o principal consumidor de refratários, aplicando cerca de 75% na ala de vazamento de gusa, carros-torpedo, fornos de aço, painéis e distribuidores de aço e no refino secundário. Outros setores que consomem refratários são as indústrias de cimento, metalurgia de metais não-ferrosos (como alumínio), vidro e petroquímica, conforme mostra Figura 1. A escolha do refratário ideal para cada aplicação, depende da temperatura do mesmo, da agressividade e afinidade química do meio, das ações físicas ou de qual mecanismo estão expostos. (LOBATO, 2009)

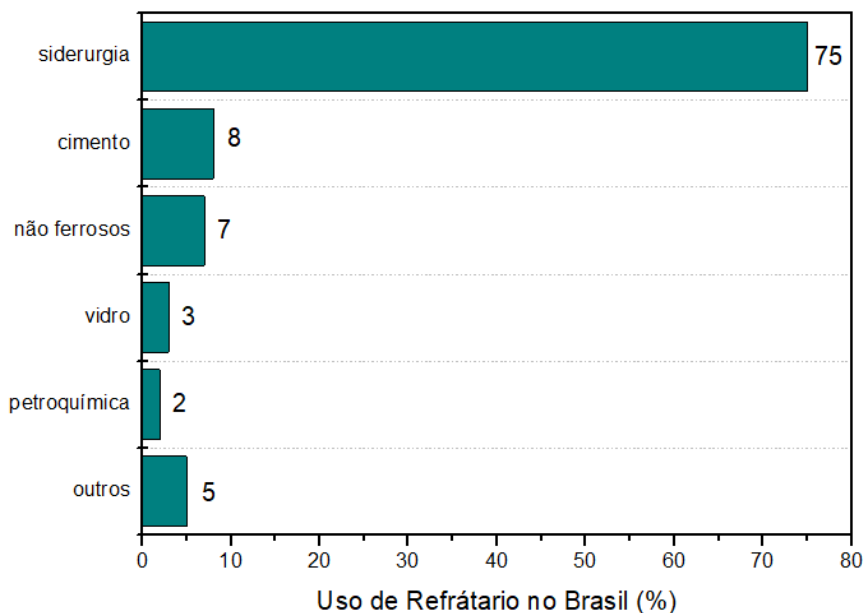
Segundo Filho (2017) apesar da redução na produção de aço nos anos 2015 e 2016, conseqüentemente no consumo de refratários e apresentar um quadro de tão grande dificuldade, as empresas brasileiras produtoras de aço continuam zelando pelo uso racional dos recursos naturais e insumos e pela adoção de tecnologias e práticas operacionais que minimizem os impactos sobre o meio ambiente.

Ao longo de décadas, o consumo específico de refratários na indústria siderúrgica tem sido gradualmente reduzido, eram necessários 20 kg de refratários para produzir uma tonelada de aço e hoje este indicador está abaixo de 10 kg, face à evolução das técnicas de fabricação do aço e ao avanço no desenvolvimento de novos materiais refratários e no aprimoramento dos processos. Essas melhorias são resultados de uma melhor compreensão do dano provocado por choque térmico e sua relação com outros modos de degradação destes materiais, incluindo erosão e ataque por escória.

As práticas metalúrgicas utilizadas em seus equipamentos conduzem a gradientes e variações intermitentes de temperatura dos seus revestimentos, causando geração de tensões térmicas, que podem provocar a propagação de

trincas no refratário e afetar seu desempenho. Tal condição é conhecida como dano por choque térmico. (QUINTELA et al., 2001)

Figura 1: Mercado brasileiro de refratários por seguimento industrial.



Fonte: Adaptado de LOBATO (2009).

Recentemente, novas classes microestruturais de refratários foram desenvolvidas para conseguir um melhor desempenho em condições térmicas severas. Na maioria dos casos, a análise desses materiais sugere uma forte interação das trincas induzidas por choque térmico com a microestrutura refratária. (SALVINI et al., 2012)

Outro importante variável nesse processo é a energia de fratura que pode ser definida como a energia necessária para gerar duas novas superfícies (trinca) por unidade de área projetada em um material. Desse modo, seria prudente considerar que quanto maior a energia da fratura, maior a resistência ao dano por choque térmico de um material. Isso ocorre devido ao fato de que uma trinca ter mais dificuldade em se propagar no material. (MIYAJI et al., 2014)

A incorporação de mulita fina na matriz de alumina, tanto a densificação como as propriedades mecânicas aumentaram com a incorporação de partículas finas de alumina significativamente através da melhora da força de ligação interpartícula entre os grãos mais grosseiros. Além disso, a resistência à iniciação da trinca também foi aumentada com maior teor de alumina. (AKSEL, 2002)

A adição de zircão ($ZrSiO_4$) ou ZrO_2 em refratários de alumina e mulita promove a densificação de refratários. Aprimorando as propriedades mecânicas e de choque térmico de refratários. A melhoria das propriedades mecânicas foi atribuída à transformação da fase tetragonal à fase monoclinica de partículas em uma zona na ponta de uma propagação de trinca. AKSEL (2003c)

Os refratários contendo uma composição de alumina-mulita-zircônia (AMZ) e alumina-mulita (AM) são amplamente utilizados na indústria. Os materiais refratários AMZ, compostos de partículas de mulita e zircônia dispersas, apresentam uma melhor resistência ao choque térmico. Refratários a base de AMZ à temperatura ambiente mostram uma alta resistência e resistência à fratura, mas essas propriedades diminuem significativamente a altas temperaturas por causa da fase vítrea gerada nos contornos de grãos. (AKSEL, 2003a, 2003b)

Os métodos utilizados para prever o comportamento da resistência ao dano por choque térmico são baseados nos trabalhos de Hasselman, responsável pelo estudo da determinação dos parâmetros de resistência ao choque térmico, R ($^{\circ}C$), o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico R''' (m), e o parâmetro de estabilidade da trinca sob tensão térmica R_{st} ($m^{1/2} \cdot ^{\circ}C$). (SALVINI et al, 2012)

O presente trabalho propõe estudar a microestrutura de refratários de alta alumina formulados com adições de zircônia e diferentes concentrações de agregados (mulita), analisando os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R'''), caracterizados em diferentes temperaturas, bem como avaliar a energia de fratura de cada formulação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o efeito do agregado mulítico eutético como agente tenacificador em refratários de alta alumina analisando-se a correlação entre a energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico em diferentes temperaturas.

2.2 Específicos

Analisar resistência ao choque térmico a 800 °C com 5, 10 e 15 ciclos, observando a influência dos tamanhos dos agregados;

Analisar as propriedades tecnológicas das amostras após a sinterização;

Verificar energia de fratura e a influência da granulometria do agregado de mulita na composição e microestrutura dos refratários.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir será mostrado os assuntos abordados e que irão servir de embasamento teórico e científico para produção deste trabalho, tendo como principal componente os materiais refratários e suas propriedades, tal qual suas matérias-primas.

3.1 Materiais cerâmicos

CALLISTER e RETHWISCH (2014) afirmam que a maioria dos materiais cerâmicos são compostos entre elementos metálicos e não-metálicos para os quais as ligações interatômicas são totalmente ou predominantemente iônicas, este tendo algum caráter covalente. Podendo classificar a cerâmica em dois grandes grupos, a cerâmica tradicional e a cerâmica de natureza avançada.

Tabela 1: Propriedades das cerâmicas

Propriedades		
Cerâmicas		
Fases	Tradicionais Polifásicos	Avançadas Monofásicos
Microestrutura	Grosseira de ampla distribuição de tamanho de partículas	Fina
Resistência mecânica	Baixa a média $5 < \sigma_f < 50$ MPa	$\sigma_f > 100$ MPa
Grau de densificação	Variável $45 < \rho < 90$ %	Alto $\rho > 95$ %
Uso	Grandes estruturas	Pequenas peças

Fonte: (KINGERY et al., 1976); (ASKELAND e WRIGHT, 2014); (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Em contraste com as cerâmicas tradicionais, que são principalmente baseadas em argila, a engenharia ou a cerâmica técnica são principalmente compostos puros ou compostos quase puros principalmente de óxidos, carbonetos ou nitretos. Algumas das cerâmicas de engenharia importantes são a alumina (Al_2O_3), o nitreto de silício (Si_3N_4), o carboneto de silício (SiC) e a zircônia (ZrO_2)

combinados com outros óxidos refratários. As temperaturas de fusão de algumas das cerâmicas de engenharia estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Compostos de cerâmica com seus pontos de fusão.

Composição da cerâmica	Fórmula	Ponto de fusão (°C)
Óxido de magnésio	MgO	2798
Dióxido de zircônia	ZrO ₂	2750
Óxido de alumina	Al ₂ O ₃	2050
Dióxido de silício	SiO ₂	1715

Fonte: SMITH e HASHEMI (2010).

3.2 Refratários

CARTER e NORTON (2007) definem os refratários como materiais capazes de suportar altas temperaturas e não degradando em um ambiente hostil mesmo em contato com líquidos corrosivos e gases.

Segundo ASKELAND e WRIGHT (2014) os materiais refratários devem resistir a altas temperaturas sem serem corroídos ou reagirem com o ambiente onde atuam, pois são partes importantes de equipamentos utilizados na indústria, seja ela do aço, vidros ou em fornos de tratamento térmico.

De maneira mais abrangente, as propriedades características desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou decompor, e a capacidade de permanecer não-reativo e inerte quando são expostos a ambientes severos. Além disto, a habilidade para proporcionar isolamento térmico, suportar altas cargas mecânicas, choque térmico, abrasão, erosão, corrosão e impactos. Tratando-se de materiais multicomponentes, polifásicos, policristalinos e estáveis volumetricamente. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; COTTA e RODRIGUES, 2014)

Os refratários podem ser classificados em três grupos, de acordo com seu comportamento químico, segundo ASKELAND e WRIGHT (2014) e KINGERY, BOWEN e UHLMANN (1976)

a) *refratários ácidos*: feitos a partir de sílica. Quando uma pequena quantidade de alumina é adicionada à sílica não é conveniente às aplicações refratárias em temperaturas acima de 1600 °C, que são temperaturas com essa

grandeza utilizadas para produzir o aço. Por outro lado, quando adicionadas quantidades maiores de alumina, a microestrutura apresenta teores significativos de mulita, que tem alta temperatura de fusão. Tijolos refratários produzindo com esses materiais apresentam baixo custo de produção, no entanto, são poucos resistentes. Refratários com concentrações de alumina acima de 50% são chamados refratários de alta alumina.

b) *refratários básicos*: possuem na sua composição MgO (magnesita ou periclase). Podendo conter também compostos de cálcio, cromo e ferro. A característica do MgO puro é que apresenta alto ponto de fusão, boa refratariedade e boa resistência a ataques químicos de substâncias básicas, essas existentes em siderurgia. Os refratários básicos são mais caros que os ácidos, mas resistem bem a escórias básicas provenientes dos processos siderúrgicos. (ASKELAND e WRIGHT, 2014); (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

c) *refratários anfóteros*: incluem em sua composição a cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$) e a cromita-magnesita ($\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$). Esses são utilizados como isolantes de refratários ácidos e básicos, impedindo-os de se atacarem quimicamente. Os refratários anfóteros podem se comportar como ácidos ou básicos. A Tabela 3 divide os refratários em três grupos. (ASKELAND e WRIGHT, 2014)

Tabela 3: Refratários, em relação à sua composição química.

Refratários ácidos	Refratários básicos	Refratários anfóteros
Sílica Zirconita-sílica	Magnésia Dolomita Forsterita	Alumina Zircônia Cromita Espinélio Carbono

Fonte: (ASKELAND e WRIGHT, 2014) e (KINGERY et al., 1976)

FREITAS (1993) ainda classifica em outros dois grandes grupos, de acordo com sua forma: a) o grupo dos materiais conformados, ou moldados, definidos como materiais refratários moldados antes de sua aplicação final, como tijolos, placas, válvulas, blocos, etc.; b) o grupo dos materiais não moldados, ou monolíticos, caracterizados por serem moldados no momento da aplicação, tais como os concretos, as argamassas, as massas de socar, as massas de projeção e moldagem, entre outras.

Muitos refratários são utilizados apenas quando necessários, pois são economicamente caros. Os chamados refratários avançados, estes possuem em sua composição carbono ou a grafita quando o oxigênio está ausente. Outros já incluem a zircônia, zircão e uma infinidade de nitretos, carbetos e boretos. A maioria dos carbetos não resistem bem à oxidação e são mais apropriados para ambientes redutores. Os nitretos e boretos além de terem altas temperaturas de fusão, são menos suscetíveis à oxidação. (ASKELAND e WRIGHT, 2014) e (KINGERY et al, 1976)

Materiais contendo uma concentração de alumina-zircônia, preparado pela introdução de partículas finas de ZrO_2 na matriz de alumina, possui extensas aplicações estruturais devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Ajustando a concentração de seus componentes, este refratário pode mostrar padrões elevados de resistência mecânica, dureza e rigidez. Corpos cerâmicos feitos de alumina pura de possui propriedade de alta dureza e boa resistência mecânica, mas baixa resistência, enquanto a zircônia tetragonal tem alta resistência mecânica, alta tenacidade e menor dureza. O composto $Al_2O_3-ZrO_2$ oferece a possibilidade de harmonia entre essas propriedades mecânicas (FORTULAN e DE SOUZA, 1999). A Tabela 4 mostra as propriedades mecânicas de algumas cerâmicas.

Tabela 4: Propriedades mecânicas das cerâmicas de engenharia.

Material	Densidade (g/cm ³)	Resist. à Compressão (MPa)	Resist. à Tração (Mpa)	Resist. à Flexção (Mpa)	Tenacidade à Fratura (MPa·m ^{1/2})
Al ₂ O ₃ (99%)	3,85	2585	207	345	4
SiC (sinterizado)	3,10	3860	170	550	4
ZrO ₂ , 9% MgO (parcialmente estabilizada)	5,50	1860	...	690	8+

Fonte: (SMITH e HASHEMI, 2010).

3.2.1 Alumina

Para o preparo da Alumina ou óxido de alumina, emprega-se quase que exclusivamente o “Processo Bayer”, tem como fórmula química Al_2O_3 é encontrado na natureza na forma do mineral conhecido como coríndon, do qual a estrutura cristalina recebe o nome do mesmo. A alumina tem um elevado ponto de fusão

2050 °C e sua resistência ao calor, ou refratariedade, tem sido muito apreciada por projetistas de forno. As forças de ligação interatômica, parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, são extremamente fortes e a estrutura cristalina da alumina é fisicamente estável até temperaturas de 1500 – 1700 °C. (CHIAVERINI, 1988); (CARTER e NORTON, 2007); (SMALLMAN e BISHOP, 1999)

Os principais defeitos presentes na alumina são as vacâncias de oxigênio, as vacâncias de alumínio e os íons de alumínio na posição intersticial. Com o propósito de conservar a neutralidade elétrica do cristal, três lacunas de oxigênio são formadas para cada duas lacunas de alumínio. A alumina pode apresentar diferentes propriedades dependendo da origem ou de seu processo de obtenção, além de ter especificações bastantes diferentes em pureza química e tamanho de partícula. (FUKUMORI, 2012); (REED, 1995)

3.2.1.1 Alumina calcinada

Cerca de 20% da produção de alumina em todo o mundo é para aplicações de alumina calcinada. Onde o óxido de alumina ou a “ α -alumina” é a etapa final do processo de decomposição térmica. As aluminas calcinadas formam uma família de produtos, cuja taxa de transformação em alumina alfa ou em um composto definido, a alumina beta varia de 5 a 100%, sendo o complemento alumina de transição. (ALTEO, 2017)

A alumina calcinada é produzida industrialmente por calcinação relativamente moderada do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita, seguida de lixiviação com ácido clorídrico e nova calcinação relativamente intensa. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina alfa, com baixa área superficial e baixo teor de sódio. (ALCOA, 2017)

A suspensão de alumina hidratada é levada a espessadores, filtrada e calcinada em forno rotativo tubular, a cerca de 1200 °C, obtendo-se como produto final alumina – Al_2O_3 – com 99,5% a 100% de óxido de alumínio, e com certas impurezas tais como óxido de ferro, óxido de silício e óxido de sódio. Após a calcinação, as partículas de alumina aparecem como aglomerados cristalinos que são maiores quando o grau de calcinação é maior. (GALDINO, 2003); (ALTEO, 2017)

Por causa das características de seu processo de produção a alumina calcinada apresenta elevada estabilidade química e térmica, constituindo-se,

portanto, numa excelente matéria prima para produção de corpos cerâmicos de alta alumina, particularmente quando se faz necessário baixos teores de sódio. A diversidade de aplicações para aluminas calcinadas pode ser explicada pela surpreendente gama de propriedades que podem ser obtidas de acordo com sua qualidade. Estes incluem a sua pureza, refratariedade, sinterabilidade, inércia química em ambientes oxidantes e redutores, e em ambientes ácidos e básicos, dureza, desgaste e resistência à abrasão, resistência mecânica no calor, estabilidade dimensional, alta condutividade térmica, transparência, resistividade elétrica, baixa perda dielétrica e alta permissividade. (ALCOA, 2017); (ALTEO, 2017)

3.2.1.2 Alumina eletrofundida

De acordo com ANDREU (2007) a alumina eletrofundida é obtida a partir da fusão da alumina grau metalúrgico ou bauxita em fornos elétricos a arco e podem ser fundidas com mulita, óxido de cálcio (cimento), óxido de magnésio (espinélio), óxido de zircônio.

Sendo obtida pela fusão da alumina calcinada em forno a arco elétrico. A alumina eletrofundida branca contém 99,5% de Al_2O_3 , e ponto de fusão é 2040 °C. Apresenta a estrutura cristalina do coríndon e contém vários íons metálicos como impurezas. É um produto comercial utilizado como abrasivo devido à sua dureza alta. (FUKUMORI, 2012)

3.2.1.3 Alumina reativa

Segundo MARCOS (2008), o termo reativo quando aplicado a espécies químicas, o termo expressa uma propriedade cinética. Uma espécie é dita mais reativa ou que tem uma reatividade elevada comparado a outra espécie (referência) se ela tem uma taxa constante maior para uma reação elementar específica.

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

3.2.2 Zircônia

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é um material que apresenta elevado ponto de fusão 2680 °C, com uma elevada estabilidade química e alta dureza. Devido a estas propriedades, têm-se utilizada em recipientes refratários e meios abrasivos. Torna-

se eletricamente condutor em temperaturas acima de 1200 °C e é utilizado em elementos de aquecimento em fornos que operam com atmosferas oxidantes. Os materiais à base de zircônia possuem características de expansão térmica semelhantes às ligas metálicas e podem ser integrados de forma útil com componentes metálicos em motores térmicos. Além dessas aplicações, verificou-se que é possível aproveitar as transições estruturais da zircônia, reduzindo assim a sensibilidade ao entalhe e elevando os valores de dureza da fratura. (SMALLMAN e BISHOP, 1999)

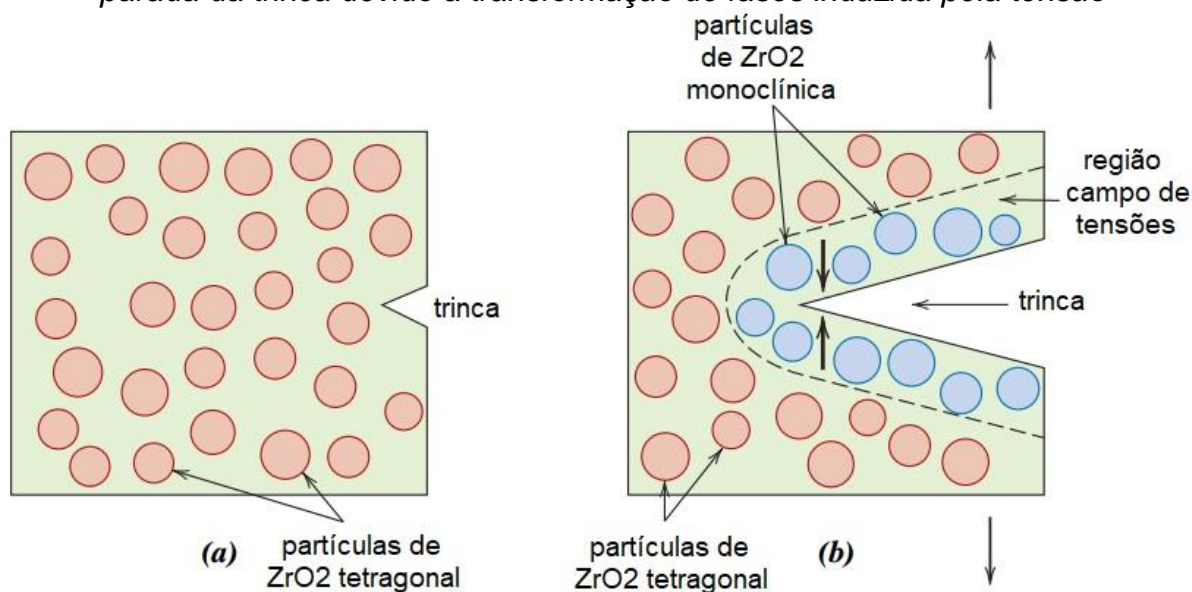
A zircônia pura é polimórfica e transformação da estrutura tetragonal para monoclinica ocorre em cerca de 1170 °C com uma expansão de volumétrica e, portanto, está sujeita a trincas. No entanto, ao combinar ZrO_2 com óxidos refratários como CaO, MgO e Y_2O_3 , a estrutura cúbica pode ser estabilizada à temperatura ambiente. Ao combinar ZrO_2 com 9% de MgO e usando tratamentos térmicos especiais, uma zircônia parcialmente estabilizada pode ser produzida com alta resistência à fratura. (SMITH e HASHEMI, 2010)

No caso de uma propagação de trinca passar perto de regiões metaestáveis, o campo de tensão concentrado na ponta de uma trinca permite que os cristais t- ZrO_2 de solução sólida rica em zircônia se transformem em m- ZrO_2 estável, mas menos denso. Na condição metaestável, a estrutura em redor se opõe à transição expansiva de formas t- ZrO_2 para m- ZrO_2 , conforme mostra a Figura 2. (SMALLMAN e BISHOP, 1999)

A transformação é de caráter martensítico. A expansão volumétrica tende a fechar a trinca e aliviar as tensões na ponta. Este mecanismo de transformação é principalmente responsável pelo efeito de endurecimento benéfico de uma fase metaestável dentro da microestrutura. (SMITH e HASHEMI, 2010)

A resistência ao desgaste e/ou características de deterioração a altas temperaturas de algumas partes metálicas de máquinas térmicas correntemente em uso têm sido melhoradas significativamente pelo uso de revestimento superficiais cerâmicos. Por exemplo, componentes de motores a turbinas de avião de superligas são protegidos por um revestimento isolante térmico de zircônia. No entanto, A desvantagem principal do uso de cerâmicas em máquinas térmicas é sua disposição para falha frágil e catastrófica, devida à sua relativamente baixa tenacidade à fratura. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014); (SMITH e HASHEMI, 2010)

Figura 2: Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. a) uma trinca antes da indução da transformação de fases das partículas ZrO_2 . b) parada da trinca devido a transformação de fases induzida pela tensão



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

A iniciação da trinca ocorre normalmente na fase matriz, enquanto que a propagação da trinca é impedida ou retardada pelas partículas. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

3.2.3 *Mulita*

Mulita é uma fase cristalina comumente utilizada em cerâmicas refratárias por apresentar excelentes propriedades tais como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico. (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010)

A mulita é um material bem conhecido para aplicações estruturais de alta temperatura devido às suas propriedades termomecânicas superiores, como alto ponto de fusão, menor coeficiente de expansão térmica, alta estabilidade química, alta resistência ao atrito e dureza. Mas, menor resistência à flexão e resistência à fratura da mulita limitam suas áreas de aplicações. No entanto, com a dispersão de grãos de zircônia na matriz da mulita melhorou significativamente a resistência à flexão e a resistência à fratura. Os mecanismos por trás do enriquecimento das propriedades são devidos à transformação do endurecimento ou à micro trincas. (KUMAR et al., 2015)

FEITOSA (2011) afirma que a mulita é um material propício para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas, devido suas propriedades únicas, conforme Tabela 3. No entanto, as propriedades estão altamente vinculadas com a uniformidade dos grãos, tamanho dos poros e quantidade de fase vítrea nos contornos de grão.

Tabela 5: Propriedades da mulita.

Grandezas	Valores
Coeficiente de Expansão Térmica	$4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Constante Dielétrica	4,5 – 4,6
Densidade	$3,17 \text{ g/cm}^3$
Módulo de Elasticidade	13,8 – 34,5 GPa
Condutividade Térmica	$0,06 \text{ Wcm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Índice de Refração	1,648
Ponto de fusão	Acima de $1800 \text{ } ^\circ\text{C}$
Resistência à Flexão	300 – 540 MPa

Fonte: FEITOSA (2011).

3.3 Fatores que afetam as propriedades termomecânicas dos materiais cerâmicos

A falha mecânica dos materiais cerâmicos ocorre principalmente por defeitos estruturais. As principais fontes de fratura nas cerâmicas incluem trincas superficiais produzidas durante o acabamento superficial, porosidade, inclusões e a granulometria dos grãos utilizados na produção. (SMITH e HASHEMI, 2010)

A mecânica da fratura nos proporciona um controle quantitativo sobre o processo de fratura nos materiais. Sua abordagem baseia-se no conceito de que a propriedade do material relevante, a resistência à fratura, é a força necessária para propagar uma trinca através de um componente estrutural. Em determinadas circunstâncias, essa força de extensão da trinca torna-se independente das dimensões da amostra. O parâmetro pode então ser usado como uma medida quantitativa da dureza da fratura do material. (MEYERS e CHAWLA, 2009)

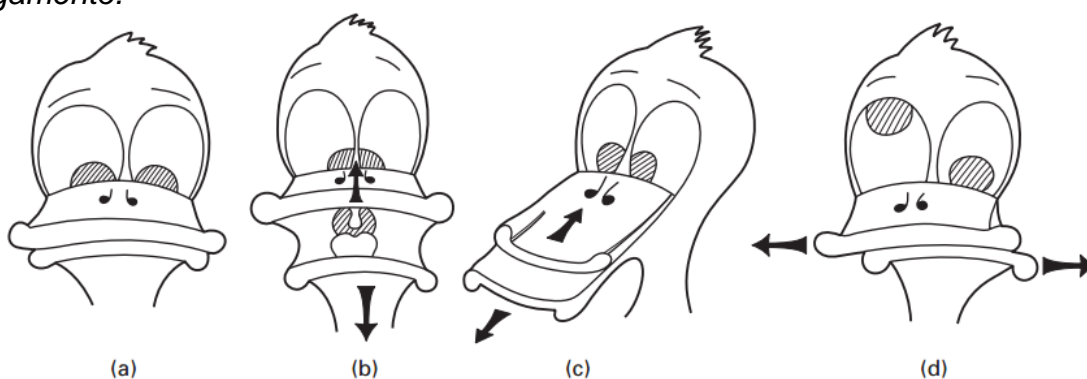
3.3.1 Tenacidade à fratura

Segundo MEYERS e CHAWLA (2009), a separação ou fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais partes, sob a ação de tensões, é chamada de fratura. Se definimos a dureza da fratura de um material como sua resistência à propagação

de trincas, podemos usar mecânica da fratura elástica linear para fornecer uma medida quantitativa da dureza da fratura.

Uma analogia simples que ajudará na visualização de diferentes tipos de trincas. A Figura 3 (a), "pato pateta" tem o seu bico inicialmente fechado. O espaçamento entre os bicos superior e inferior como uma trinca. Dependendo de como o "pato pateta" move seu bico, são gerados diferentes modos de carregamento da trinca: na Figura 3 (b), o modo de abertura é causado pelo carregamento que é perpendicular ao plano da trinca; a Figura 3 (c), o modo deslizante é produzido por forças paralelas ao plano da trinca e perpendiculares à trinca (extremidade da trinca); já a Figura 3 (d), o modo de rasgamento é produzido por forças paralelas à superfície de trinca e à linha da trinca. (MEYERS e CHAWLA, 2009)

Figura 3: "Pato pateta" analógico para três modos de carregamento de trinca: (a) Trinca/bico fechado, (b) Modo de abertura, (c) Modo deslizante, (d) Modo de rasgamento.



Fonte: MEYERS e CHAWLA (2009).

Para definir a resistência dos refratários normalmente é encontrada em termos de resistência à flexão em três pontos ou simplesmente resistência à flexão, usualmente chamada de módulo de ruptura (MoR). No caso de refratários, existe um teste padrão simples, conforme Figura 4, para medida da resistência mecânica, baseado na seguinte expressão: (CUNHA-DUNCAN e BRADT, 2003)

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

onde:

- σ_f = resistência à flexão em três pontos;
- S = distância entre os apoios do teste;
- B = largura do corpo de prova;
- W = altura do corpo de prova;
- P = carga de fratura

Os materiais cerâmicos apresentam baixa tenacidade à fratura. Uma grande quantidade de pesquisa tem sido realizada nos últimos anos para melhorar a dureza dos materiais cerâmicos. Com o avanço da engenharia estão sendo produzidas cerâmicas com resistência aprimorada. A tenacidade à fratura (K_{Ic}) medida em condições de deformação plana é obtida para um máximo de fragilidade do material, e é uma propriedade real do material. (DIETER, 1981); (HERTZBERG, 1996); (SMITH e HASHEMI, 2010)

Segundo SHACKELFORD (2011), tenacidade à fratura é o valor crítico do fator de intensidade de tensão em uma pontada trinca necessária para produzir uma falha catastrófica sob uma carga uniaxial. Testes de resistência à fratura podem ser feitos em cerâmicas para determinar os valores de K_{Ic} de forma semelhante ao teste de resistência à fratura de metais. Os valores de K_{Ic} para materiais cerâmicos geralmente são obtidos usando a equação da:

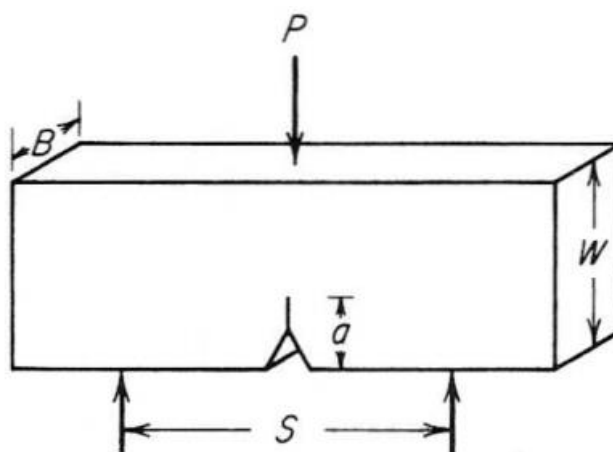
$$K_{Ic} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a} \quad (2)$$

onde: Y = um fator geométrico da amostra

a = dimensão característica do entalhe.

Nas cerâmicas as propriedades mecânicas são afetadas pelo tamanho dos grãos de várias maneiras. O efeito mais importante é a redução nos tamanhos de falhas inerentes, uma vez que o tamanho do grão é reduzido. Muitas vezes, encontramos falhas em uma cerâmica, causada pelo processamento, que tem um tamanho característico da mesma ordem do tamanho do grão. A resistência à fratura K_{Ic} de uma cerâmica sendo uma propriedade intrínseca, (MEYERS e CHAWLA, 2009); (DOWLING, 2007)

Figura 4: Corpo de prova para ensaio de flexão em três pontos para determinar K_{Ic} .



Fonte: (DIETER, 1981).

A dureza da fratura de cerâmica monolítica varia entre 1 e 5 MPa m^{1/2}. Esta dureza é ditada pela força das ligações interatômicas do material, uma vez que pequena deformação plástica está envolvida na propagação de uma trinca. Muitos métodos podem ser usados para melhorar a resistência à fratura. No entanto, cerâmica retém trincas afiadas e baixa ductilidade. Embora se idealize a propagação de uma trinca como um evento isolado em um material perfeitamente elástico, as tensões criadas na ponta da trinca tendem a gerar microtrincas. Essas microtrincas mudam o campo de tensão à frente da maior trinca, alterando sua resposta à carga aplicada. (DOWLING, 2007); (MEYERS e CHAWLA, 2009)

3.3.2 Choque Térmico

O choque térmico consiste na fratura (parcial ou completa) de um corpo como resultado das tensões térmicas que são induzidas por variações de temperatura (normalmente, resfriamento brusco). Visto que os materiais cerâmicos são frágeis e suscetíveis a esse tipo de falha. As cerâmicas que precisam ser submetidas a mudanças de temperatura devem possuir coeficientes de expansão térmica que sejam relativamente pequenos. (SHACKELFORD, 2008); (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

Um material que tem a capacidade de resistir a esse tipo de falha é conhecido por resistência ao choque térmico. Quando cerâmicas são resfriadas rapidamente, a resistência ao choque térmico depende não somente da variação de temperatura, mas também das propriedades mecânicas e térmicas do material. A resistência ao choque térmico é maior no caso dos materiais cerâmicos que possuem elevadas

resistências à fratura, altas condutividades térmicas, assim como reduzidos módulos de elasticidade e baixos coeficientes de expansão térmica. A resistência de muitos materiais a esse tipo de falha pode ser aproximada segundo um parâmetro de resistência ao choque térmico. A resistência ao dano de choque térmico em refratários avançados depende das interações das trincas com a microestrutura. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014); (SALVINI et al., 2012)

COTTA e RODRIGUES (2014) afirmam que as variações de temperatura podem causar severos danos aos revestimentos refratários, como micro e macrotrincas. A extensão do dano causado depende de uma série de fatores, tanto intrínsecos aos refratários (composição química, porosidade, resistência mecânica da matriz e agregados refratários, espessura do revestimento, dilatação diferencial dos componentes) quanto extrínsecos (ciclo térmico, encharcamento térmico do revestimento, tipo de aquecimento inicialmente realizado). A resistência ao choque térmico depende das interações entre os defeitos (nucleação de trincas) e de como estes defeitos evoluem ao longo do tempo (interação/propagação das trincas).

Segundo CALLISTER e RETHWISCH (2014), as tensões térmicas, as quais são introduzidas em um corpo como consequência de variações na temperatura, podem levará fratura ou a uma deformação plástica indesejável. As duas principais fontes de tensões térmicas são a restrição à expansão térmica, e a presença de gradientes de temperatura que são estabelecidos durante um aquecimento ou um resfriamento.

3.3.3 *Influência do agregado*

Para FERREIRA (2006) os refratários são compostos por uma fração de materiais pouco reativos, denominados agregados; e uma fração fina e reativa com maior área específica, denominada matriz. Visto que a matriz é a região mais reativa do sistema, a maioria dos estudos em refratários tem como objetivo avaliá-la e aprimorá-la, visando melhoria geral de propriedades. Pouca atenção é dada à fração menos reativa, sendo poucas as publicações que abordam a influência dos agregados no desempenho geral dos refratários.

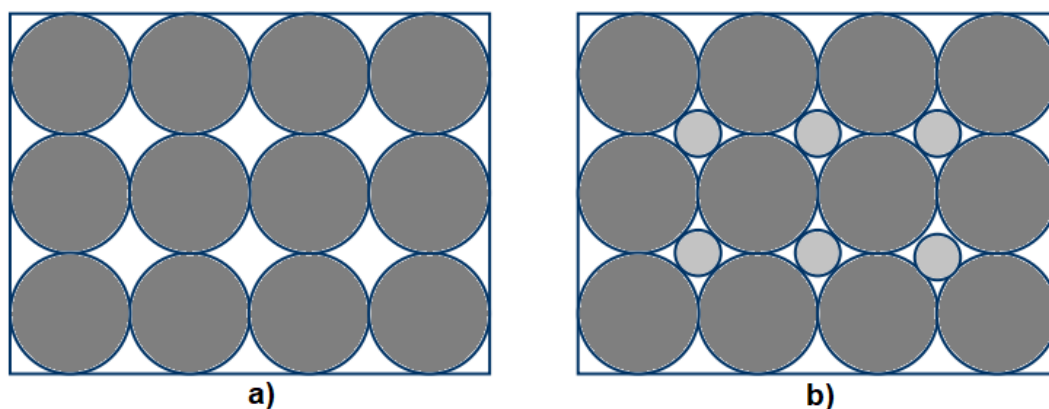
Alguns refratários especiais têm se destacados, principalmente os desenvolvidos para atender às solicitações severas na siderurgia, destacam-se os refratários de alta alumina com adição de agregado eletrofundido de mulita-zircônia utilizados para confecção das placas de válvula gaveta. O propósito de se utilizar o

agregado mulita-zircônia substituindo uma parte da fração grossa da alumina, é o de promover uma maior interação da trinca com a microestrutura do material, uma vez que a adição de partículas finas de zircônia não surte o efeito de tenacificação por microtrincamento em refratários, pois esses materiais já possuem uma microestrutura altamente microtrincada ou porosa. (FERRARI e RODRIGUES, 2000)

Segundo MEYERS e CHAWLA (2009), as propriedades mecânicas da cerâmica são afetadas pelo tamanho dos grãos de várias maneiras. O efeito mais importante é a redução nos tamanhos de falhas inerentes, uma vez que o tamanho do grão é reduzido. Muitas vezes, encontramos falhas em uma cerâmica, causada pelo processamento, que tem um tamanho característico da mesma ordem do tamanho do grão.

Outro fator a ser considerado é a distribuição granulométrica, pois esse parâmetro é útil para se prever o grau de empacotamento do sistema, importante na obtenção de densidades de refratários prensados ou monolíticos. A Figura 5 ilustra a diferença de empacotamento entre sistemas isodimensionais e bidimensionais considerando-se as partículas como esferas. (DUARTE, 2005)

Figura 5: Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento: a) partículas isodimensionais e b) partículas bidimensionais.



Fonte: (DUARTE, 2005)

É possível verificar o empacotamento mais denso de esferas de tamanho uniforme, mostrado na Figura 5 (a), na Figura 5 (b) empacotamento de partículas com tamanhos diferentes. Para melhor entendimento, uma mistura de areia e pedregulho tem fator de empacotamento maior que a areia ou o pedregulho isoladamente. (VAN VLACK, 1970)

3.3.4 Influência da porosidade

A porosidade residual existente em muitas peças cerâmicas como um resultado dos processos de fabricação tem uma influência negativa sobre as propriedades elásticas. O módulo de elasticidade diminui com o aumento da porosidade, mas a taxa diminui à medida que a porosidade aumenta de acordo com a relação: (DAVIDGE, 2010); (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

$$E = E_0 (1 - 1,9p + 0,9p^2) \quad (3)$$

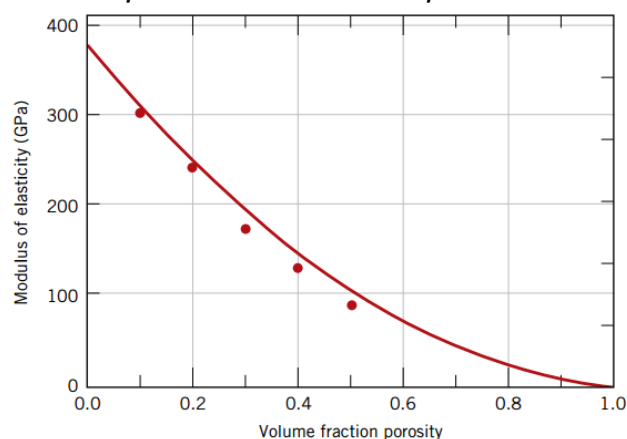
onde: E = módulo de elasticidade;

E_0 = módulo de elasticidade do material sem porosidade;

p = fração volumétrica da porosidade

A influência da fração volumétrica da porosidade sobre o módulo de elasticidade para a alumina é mostrada na Figura 6, a curva é traçada de acordo com a Equação (3).

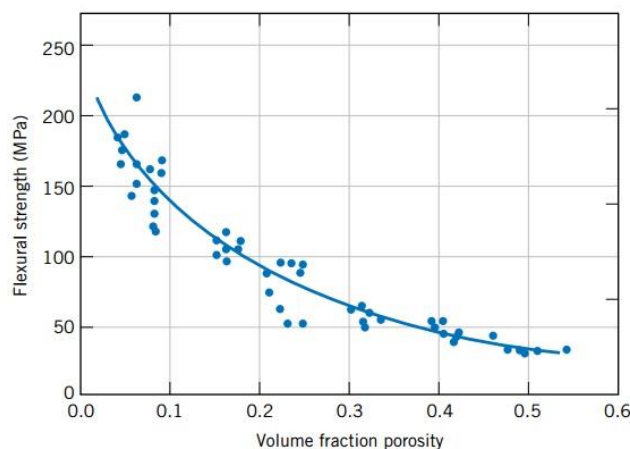
Figura 6: Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para a alumina à temperatura ambiente.



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A porosidade tem um efeito negativo sobre a resistência à flexão por dois motivos: 1) os poros reduzem a área da seção transversal através da qual uma carga é aplicada e 2) eles também atuam como concentradores de tensão. O grau da influência do volume dos poros sobre a resistência à flexão está constatado na Figura 7, ainda para a alumina. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

Figura 7: Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para a alumina à temperatura ambiente.



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

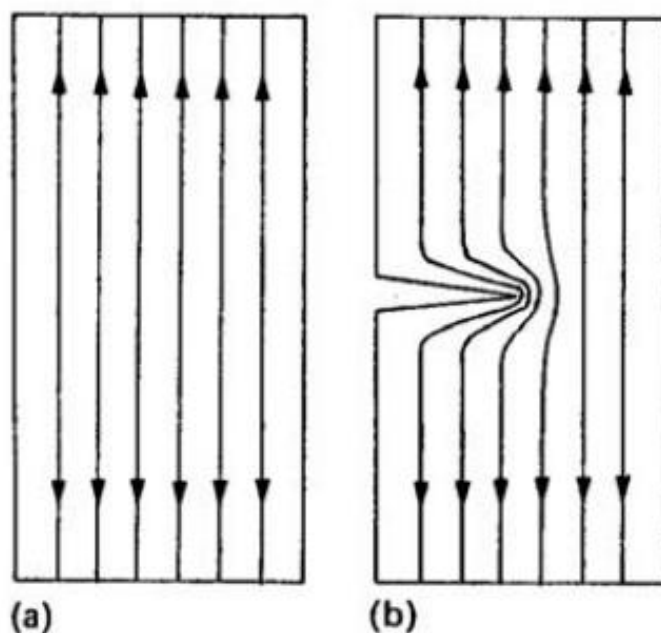
3.3.5 Influência do entalhe

A falha de um material está associada à presença de tensões e deformações locais elevadas na proximidade de defeitos. Assim, é importante conhecer a magnitude e a distribuição dessas tensões e deformações em torno de defeitos parecidos com trincas.

Um entalhe ou uma descontinuidade geométrica em um corpo resulta numa distribuição de tensões não uniforme nas proximidades da descontinuidade. Numa região próxima ao entalhe a tensão será maior do que a tensão média em pontos mais distantes da descontinuidade. Desse modo, uma concentração de tensão ocorre na descontinuidade. (DIETER, 1981)

Quando uma placa com um entalhe transversal está sujeita a um esforço de tração uniforme longe do entalhe, a força externa aplicada é transmitida de uma extremidade da placa para a outra por meio das linhas de discordâncias. Nas extremidades da placa que está sendo tracionada uniformemente, o espaçamento entre as discordâncias são uniformes. As discordâncias na região central da placa são severamente distorcidas pela presença do entalhe, conforme Figura 8. Esse agrupamento das discordâncias causa uma diminuição no espaçamento e, conseqüentemente, um aumento da tensão local, ou seja, uma concentração de tensão. (MEYERS e CHAWLA, 2009)

Figura 8: Esquema mostrando a tendência de concentração e de redistribuição de tensões devido à existência de um defeito (entalhe).



Fonte: (HERTZBERG, 1996)

Para MEYERS e CHAWLA (2009), o efeito maior de um entalhe não é a introdução de uma concentração de tensões, mas a produção de um estado biaxial ou triaxial de tensões no entalhe.

Um entalhe aumenta a tendência para a fratura frágil de quatro maneiras importantes:

- a) pela produção de altas tensões localizadas;
- b) pela introdução de um estado triaxial de tensões trativas;
- c) pela produção de um alto encruamento localizado e de fissuração;
- d) pela produção de um aumento localizado da taxa de deformação. (DIETER, 1981)

3.3.6 Energia de Fratura

A energia de fratura pode ser definida como a energia necessária para gerar duas novas superfícies (uma trinca) por unidade de área projetada em um material. (MIYAJI et al., 2014)

QUINTELA et al. (2001) afirma em seu artigo que a energia total de fratura é definida pela configuração de uma amostra com entalhe especial e utilizando uma máquina de teste rígida o suficiente para permitir o acompanhamento da propagação da trinca na amostra. Podendo ser monitorada a propagação estável de trinca na

amostra entalhada, através do registro da curva carga-deslocamento, no ensaio de flexão a três pontos. A energia consumida no processo completo de fratura é obtida pela área sob a curva carga-deslocamento. A energia de fratura dividida pela projeção planar da área das duas superfícies de fratura gera o termo energia total de fratura, e é expressa pela equação:

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

onde: γ_{wof} = energia de fratura;

$\int Pdu$ = área sob a curva carga-deslocamento;

A = área projetada da superfície de fratura resultante.

A energia para criar uma trinca é dependente do desenvolvimento da zona de processo de consumo de energia na região da trinca. (CUNHA-DUNCAN e BRADT, 2003)

3.3.7 Fratura sob tensão térmica

Assim, seria sábio considerar que quanto maior a energia da fratura, maior a resistência ao choque térmico de um material. A razão para isso é o fato de que uma trinca teria mais dificuldade em se propagar no material. (MIYAJI et al., 2014)

A fratura pode ocorrer em consequência das tensões térmicas geradas durante as mudanças de temperatura que o revestimento refratário sofre durante seu aquecimento inicial, ou durante ciclos térmicos das práticas operacionais do dia a dia, a extensão do dano durante a fratura está sujeita pelo critério de energia. (CUNHA-DUNCAN e BRADT, 2003)

Nos refratários pode se esperar que a microestrutura tenha uma extensão de trinca estável durante qualquer tipo de choque térmico, mas o crescimento cinético de trinca também deve ser levado em consideração, apesar de ser provavelmente muito menor e menos provável. Expressões semelhantes explicam ambas situações. Para o crescimento cinético de trinca, Hasselman (1963) definiu o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico cinético, R'''' :

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

onde: σ_f é a tensão de ruptura.

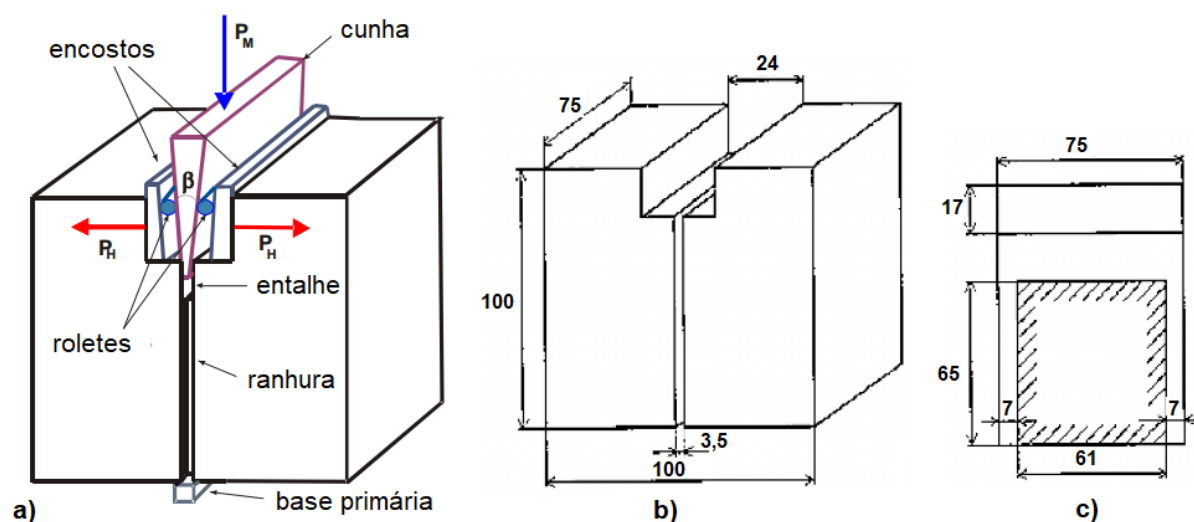
CUNHA-DUNCAN e BRADT (2003) afirmam que a resistência ao dano por tensão térmica diminui com o aumento da resistência mecânica. Refratários de alta

resistência mecânica são mais susceptíveis ao dano por choque térmico. Além disso, relataram que a adição de agregados grandes e duros atua como obstáculos consumindo a energia de propagação das trincas derivadas de choque térmico. A natureza dos agregados de refratários, bem como seu tamanho e distribuição, tem importância decisiva no fenômeno de fratura em refratários. Foi observado que agregados tem uma função importante nos mecanismos de formação de pontes entre as superfícies de uma trinca na região seguinte do rastro da trinca em propagação nos refratários.

3.4 Método da cunha

Algumas propriedades dos refratários requerem maior atenção. Interessado em determinar parâmetros da mecânica da fratura, em 1986, Tschegg patenteou um método chamado “wedge splitting test”, que é o método da abertura da trinca empregando-se uma cunha, ou simplesmente “Método da cunha”. A Figura 9 mostra detalhadamente o modelo esquemático do método da cunha. (RIBEIRO et al., 2008a); (RIBEIRO e RODRIGUES, 2009)

Figura 9: a) Representação esquemática do método da cunha e detalhes da construção das peças de transmissão de carga, (b) geometria da amostra, dimensões e secção transversal mostrando a região por onde a trinca propaga (medidas em mm), (c) detalhes do entalhe, das ranhuras laterais e da secção de fratura após teste.



Fonte: (RIBEIRO et al., 2008b)

onde: P_M = força aplicada pela máquina de ensaios
 P_H = força horizontal para a abertura da trinca
 β = ângulo da cunha

RIBEIRO et al. (2008) destaca que as principais vantagens do método da cunha estão baseadas na possibilidade de se trabalhar com amostras grandes, para as quais o tamanho do agregado torna-se suficientemente pequeno para resultar em uma relação (agregado/dimensões transversais) pequena.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas aluminas comerciais de diferentes características, visando o aumento do empacotamento e sinterabilidade, com uma alta reatividade conforme as distribuições granulométricas das partículas primárias. As aluminas usadas foram: alumina calcinada APC-G (Alcoa), alumina reativa, alumina eletrofundida e alumina calcinada (Cevipla Cerâmica & Equipamentos para Universidades Ltda.). Foi utilizado zircônia estabilizada com ítria TZ-8Y (Sumitomo) e agregado de mulita (Imerys Fused Minerals Salto Ltda.) com diferentes distribuições granulométricas. A composição dos agregados de mulita é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química do agregado de mulita (% massa).

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	CaO	MgO
Mulita Fina	99,06	0,76	0,02	0,12	-	0,01	0,03
Mulita Grossa	76,27	23,48	0,07	0,14	0,02	0,02	-

Fonte: Imerys Fused Minerals Salto Ltda.

Os procedimentos experimentais dos itens 1 a 7, 9, 10, 12 e 15 do fluxograma apresentado na Figura 10 foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos, enquanto as etapas dos itens 8 e 14 nos Laboratórios de Preparação de Amostras e Análise Térmicas. Enquanto que os itens 13 e 16 foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural, todos os estes pertencentes à Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT) do Instituto de Geociências e Engenharias (IGE) na Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA). O ensaio de flexão foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos e Metalografia da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará (LEMMFEM/UFGPA) no Campus de Tucuruí. As matérias primas utilizadas tinham tamanho de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} como especificado pelos fornecedores, conforme apresentado na Tabela 7.

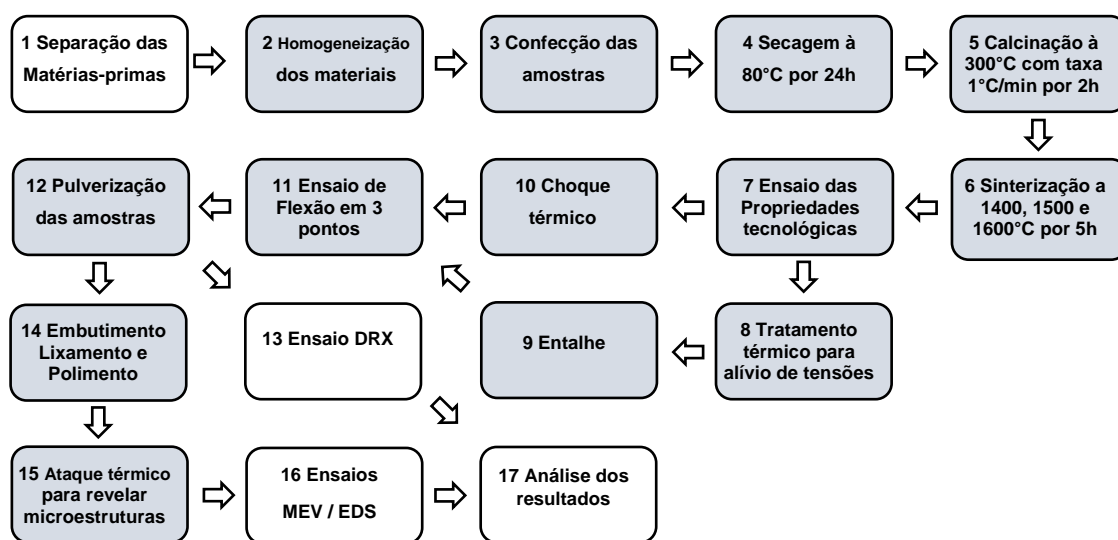
Tabela 7: Tamanho médio das partículas, em μm .

Matéria prima	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Al_2O_3 calcinada	2,1	6,9	26,5
Al_2O_3 APC-G	2,0	4,0	23,0
Al_2O_3 reativa	1,8	82,2	470,6
Al_2O_3 eletrofundida	154,9	230,7	354,7
ZrO_2 Tz 8Y	0,24	0,43	6,39
Mulita fina	0,85	1,0	2,36
Mulita grossa	2,8	4,0	5,6

Fonte: Alcoa, Cevipla e Imerys Fused Minerals Salto Ltda.

A seguir o fluxograma apresentando as etapas realizadas no desenvolvimento neste trabalho.

Figura 10: Fluxograma das etapas



Fonte: autor.

4.1 Preparação de Amostras

As formulações de partida utilizadas estão representadas na Tabela 8. Os corpos de prova (CP) foram confeccionados em forma de barras prismáticas com dimensões 60 x 20 x 20 mm.

Tabela 8: Composição das amostras, em %p.

Componentes	Formulações			
	F	G	H	I
Alumina calcinada APC-G	45	45	45	45
Alumina eletrofundida	15	15	15	15
Alumina reativa	7,5	7,5	7,5	7,5
Alumina calcinada Cevipla	7,5	7,5	7,5	7,5
Zircônia TZ-8Y	5	5	5	5
Agregado de Mulita F	20	-	10	-
Agregado de Mulita G	-	20	10	-
Agregado de Mulita (Distribuição granulométrica)	-	-	-	20

Fonte: autor, SOUZA (2017) e PEREIRA et al. (2017).

Para melhor compreensão, é apresentada a seguir as metodologias empregadas na preparação dos CP, bem como os ensaios e equipamentos utilizados.

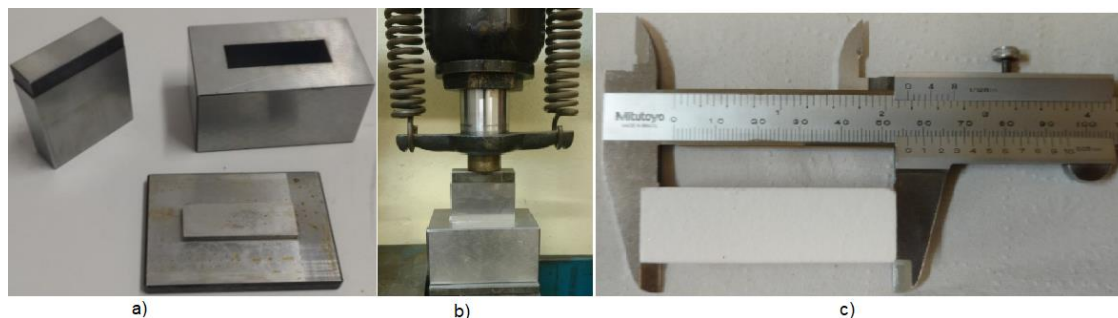
4.1.1 Preparação dos corpos de prova

Após separação das matérias primas, os pós foram pesados em balança digital de precisão, na proporção das formulações descritas na Tabela 8. Para homogeneização dos materiais em moinho de bolas, foi utilizado frasco de polietileno de alta densidade, colocado-se as aluminas (APC-G, Calcinação, Reativa e Eletrofundida) em álcool isopropílico, com esferas de zircônia como meio de moagem e Butvar B98 1%p. como defloculante. Inicialmente, o frasco foi colocado no moinho de bolas por 30 minutos. Após esse tempo, adicionado ZrO_2 TY-8Z e homogeneizado por mais 30 minutos. Por fim, inserido o agregado de mulita e novamente misturado pelo mesmo tempo. A barbotina foi seca com jato de ar quente e o material sólido resultante foi peneirado em malha de 100 mesh.

Para a confecção dos corpos de prova, foi utilizado matriz de prensagem e prensa hidráulica manual uniaxial (Figura 11, a e b). Para conformar as barras prismáticas utilizando-se 62,5 MPa, sendo o primeiro estágio com carga inicial de 2,5 t por 10 s, uma carga intermediária de 5,0 t por 10 s e uma carga final de 7,5 t durante 10 segundos. Foram confeccionados 11 CP para cada uma das formulações F e G, 8 CP para formulação H e 4 CP para formulação I.

Posteriormente, foram acondicionados em uma bandeja de alumínio e colocados para secagem em estufa a 80 °C (\pm 5 °C) por 24 horas. Em seguida, os CP foram calcinados em forno mufla a 300 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min. Para a sinterização com patamar de 5 horas utilizou-se taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C; 5 °C/min de 800 a 1400 °C; e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C. Os CP das formulações F e G foram sinterizados a 1600 °C; as amostras da formulação H, dos quais, 3 CP foram submetidos a 1400 °C, três a temperatura de 1500 °C e o restante a temperatura de 1600 °C; para a formulação I, 2 CP foram submetidos a 1400 °C e dois a temperatura de 1600 °C. O resfriamento em cada uma das etapas (secagem, calcinação e sinterização) foi lento, à taxa dos fornos. Ao final do processo de sinterização, os CP foram pesados (peso seco) e medidos suas dimensões com auxílio de paquímetro digital, conforme Figura 11 (c).

Figura 11: a) matriz de prensagem; b) prensa hidráulica; c) CP após sinterização.



Fonte: autor.

4.1.2 Caracterização estrutural, morfológica e termomecânica

Para determinar as propriedades tecnológicas das amostras obtidas após as sinterizações, foi utilizado a norma ASTM C20 para caracterizar as medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando-se o método de Arquimedes. Os CP foram colocados em um recipiente preenchido com água destilada de modo a cobri-los completamente. Após 24 h foram medidos os pesos (imerso e úmido) de cada corpo de prova. Os cálculos necessários para obter as propriedades estão de acordo com as equações:

a) Densidade aparente:

$$DA = \frac{w_d}{w_w - w_s} \cdot d_l \quad (6)$$

b) Porosidade aparente:

$$PA = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} (\cdot 100) \quad (7)$$

c) Absorção de água:

$$AA = \frac{W_w - W_d}{W_d} (\cdot 100) \quad (8)$$

d) Retração linear de queima

$$\% \Delta L = \frac{L_i - L_{ii}}{L_i} (\cdot 100) \quad (9)$$

onde:

W_d = peso seco;

W_w = peso úmido;

W_s = peso imerso;

d_l = densidade do líquido usado;

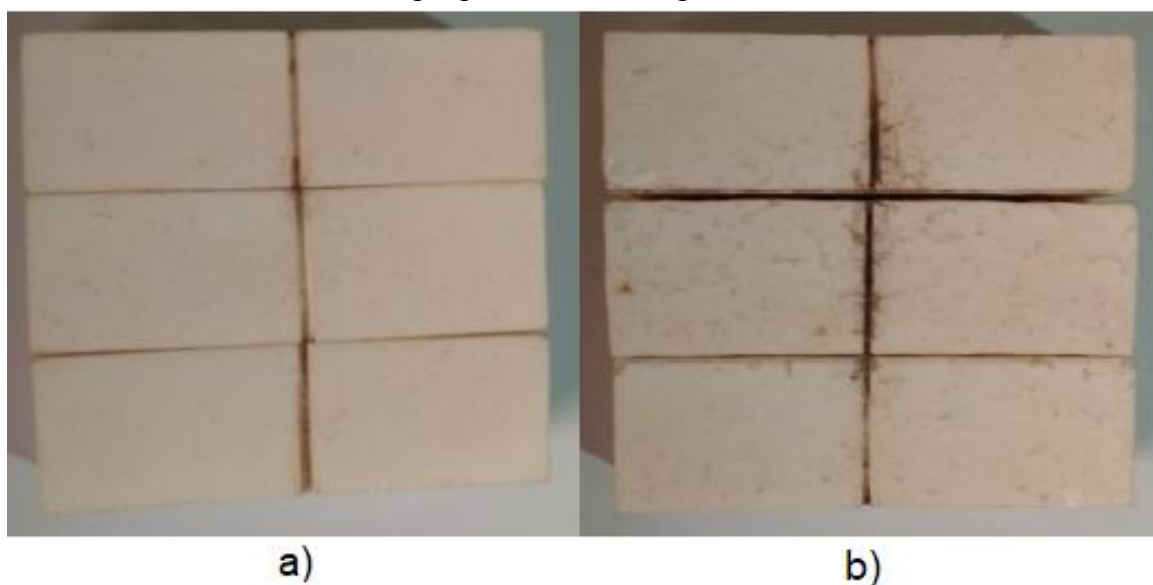
L_i = comprimento do corpo de prova seco;

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

4.1.3 Entalhe e tratamento térmico

Antes de entalhar as barras foi necessário realizar um tratamento térmico de recozimento, que segundo CHIAVERINI (1986) tem como objetivo aliviar tensões provenientes do processo de sinterização. A temperatura usada nessa etapa foi de 50 °C abaixo da temperatura de sinterização por 1 hora. A Figura 12 apresenta as barras entalhadas com dois tipos de formulações, uma com agregado de mulita fina e outra com agregado de mulita grosseira.

Figura 12: Barras entalhadas: a) CP contendo agregado de mulita fina, b) CP com agregado de mulita grossa.



Fonte: autor.

Parte das amostras foi separada para serem entalhadas, para medidas de tenacidade (K_{Ic}). Utilizou-se uma politriz modelo DTQTM 5, disco de corte diamantado com 0,36 mm de espessura e velocidade de 60 rpm, conforme ilustra a Figura 13.

Figura 13: Equipamentos utilizados: a) Politriz; b) disco de corte.



Fonte: autor.

4.1.4 Choque térmico

As normas ASTM C1171 e ABNT NBR 13202 nortearam o ensaio do choque térmico e ciclagem térmica dos corpos de prova. A metodologia aplicada consistia em aquecer o forno até a temperatura de 800 °C com tolerância de ± 25 °C, inserir os corpos de prova, permanecendo cerca de 10 min para homogeneização da temperatura. Decorrido esse tempo, os CP foram inseridos em recipiente contendo água corrente a 25 °C e, garantindo total imersão. O fundo do recipiente foi protegido por esponja revestida por tecido resistente para amortecer o impacto da queda dos corpos de prova, que permaneciam por 5 min em água e mais 5 min à temperatura ambiente, completando dessa forma um ciclo. A Figura 14 mostra a imagem das amostras dentro do forno e sendo retiradas do mesmo.

Figura 14: Execução do ensaio: a) CP's dentro no forno; b) momento da retirada.



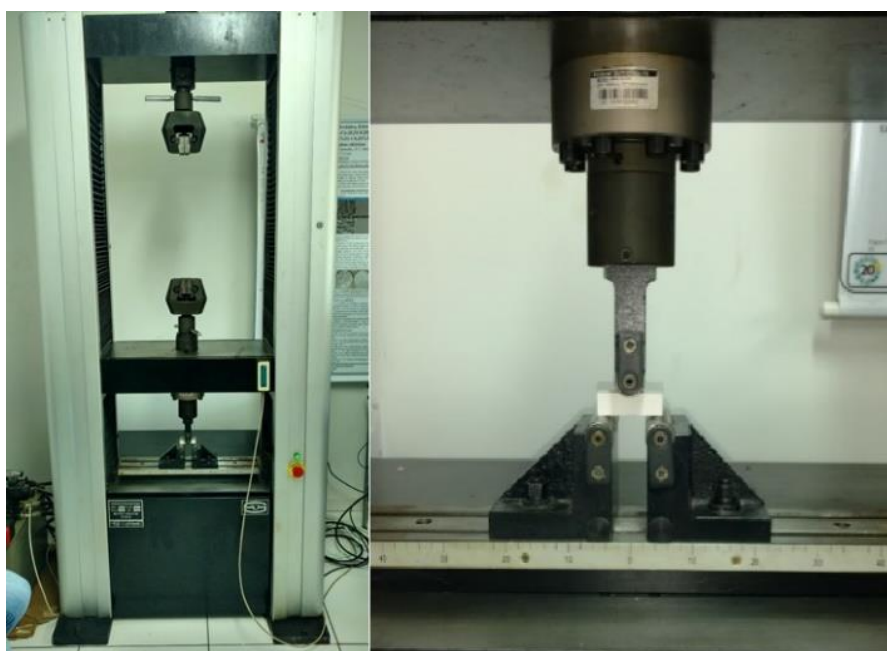
Fonte: autor.

O módulo de elasticidade e resistência mecânica retida após o choque térmico foi medido nos corpos de prova sem entalhe com os vários ciclos.

4.1.5 Ensaio mecânico

A norma que direcionou o planejamento do ensaio para determinar o módulo de ruptura na temperatura ambiente por flexão em três pontos e os procedimentos deste ensaio seguiu a norma ASTM C133-97. Utilizou-se em uma máquina universal de ensaios marca EMIC WDW-100E, utilizando célula de carga de 100 kN. Utilizou-se velocidade de carregamento de 0,05 mm/min e distância entre apoios de 5 cm. A Figura 15 mostra o equipamento e instante da execução.

Figura 15: a) Máquina universal de ensaios, b) instante de execução do ensaio.



a)
Fonte: Autor.

b)

4.1.6 Análise mineralógica

Para análise mineralógica foi utilizado a difratometria de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600, conforme Figura 16, com tubo de raios X cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 30 kV. As varreduras foram realizadas nos ângulos de 15° a 90° , theta/2theta.

Os corpos de prova foram pulverizados utilizando almofariz de ágata, após o ensaio de flexão em três pontos, para obtenção dos pós e posterior leitura no equipamento para identificar as fases presentes.

Figura 16: (a) Difratômetro de raios X e (b) trocador de calor.



a)

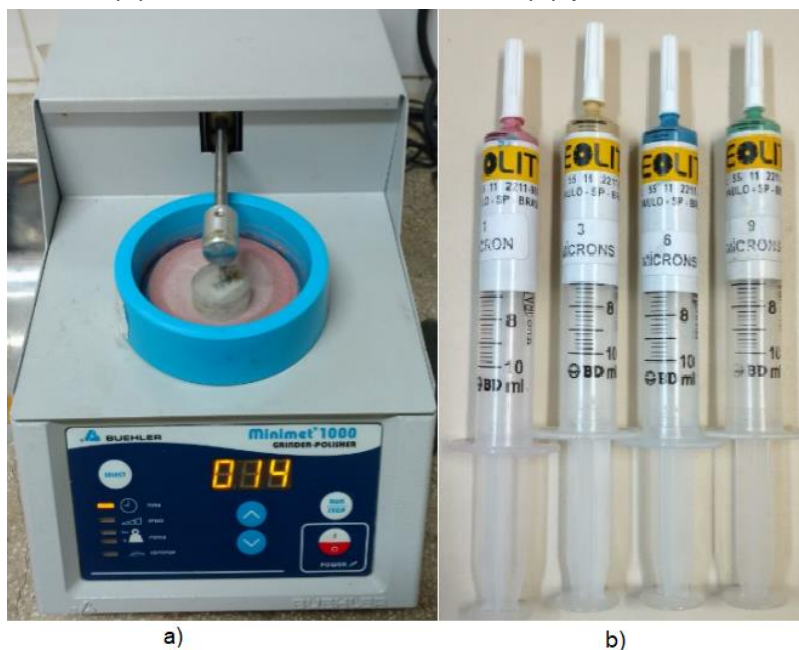
b)

Fonte: Autor.

4.1.7 Análise microestrutural

Para realizar essa análise microestrutural, as amostras foram previamente preparadas, sendo embutidas com resina acrílica para facilitar o trabalho de preparação da superfície a ser estudada. Posteriormente, os corpos de prova foram lixados (malhas 120, 180, 220, 360, 400, 600 e 1200) e finalizando com polimento com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm , com auxílio de uma politriz automática Buehler Minimet 1000, de acordo com a Figura 17.

Figura 17: (a) Politriz semiautomática e (b) pastas de diamante.

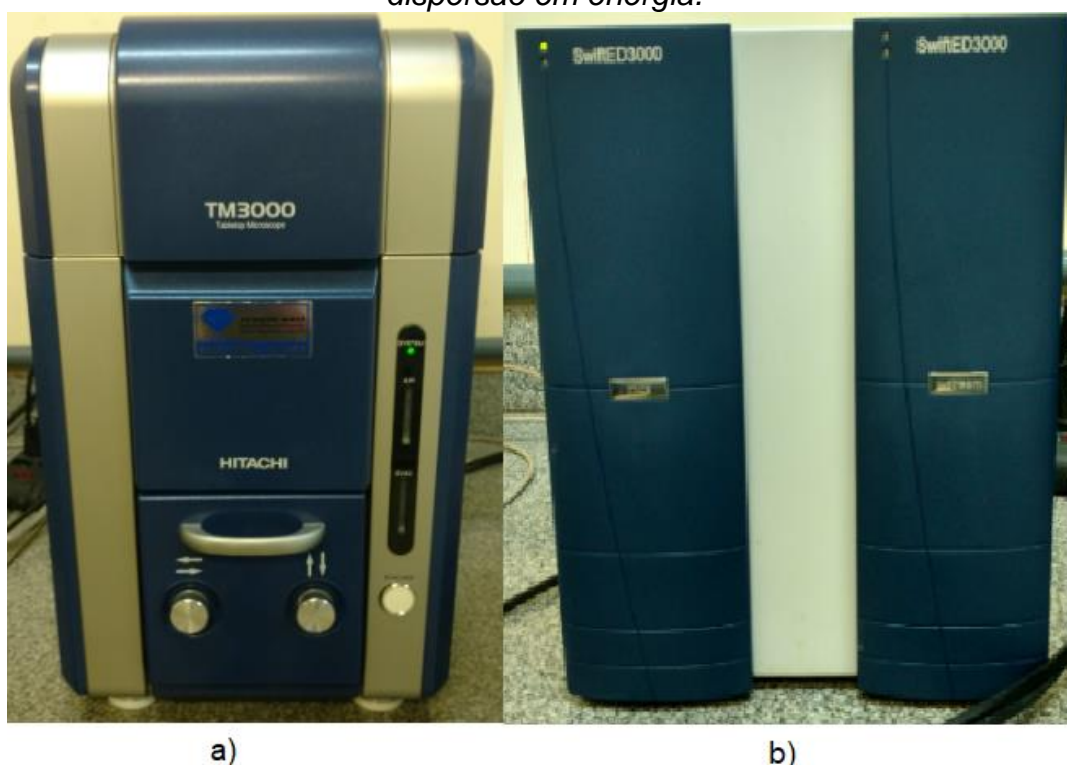


Fonte: autor.

Em seguida, os CP foram atacados termicamente em temperaturas de 50 °C abaixo às temperaturas de sinterização, por 5 minutos com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C; 5 °C/min de 800 a 1400 °C; e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C, para revelar as fases microestruturais.

A última etapa do processo consistiu na análise microestrutural das amostras utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) onde foram utilizadas para avaliação das características microestruturais das fraturas das amostras e da morfologia das matérias-primas. O MEV e EDS, conforme Figura 18, são da marca Hitachi, modelo TM 3000 e SwiftED3000, respectivamente.

Figura 18: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura, (b) Espectrômetro de raios X por dispersão em energia.



Fonte: Autor.

4.1.8 Método da cunha

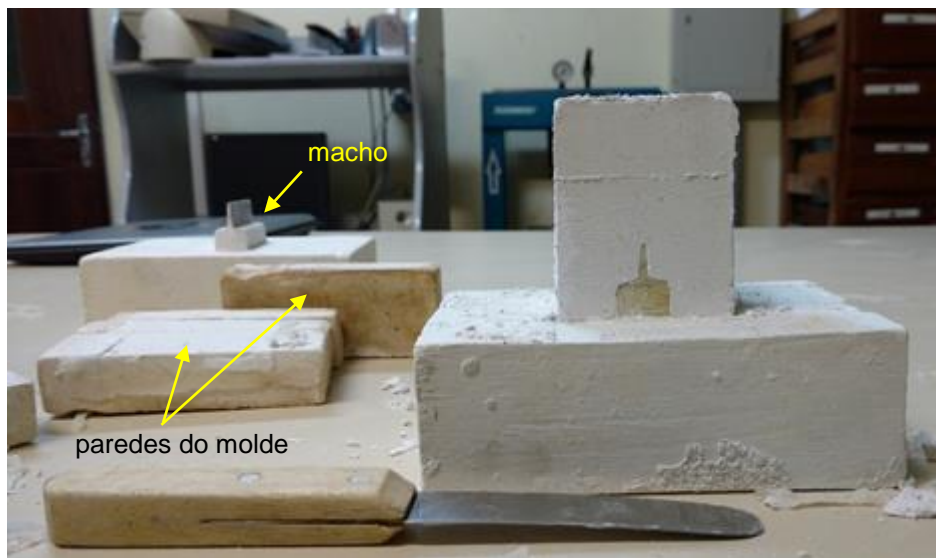
Para executar o ensaio pelo “Método da cunha” foi desenvolvido um molde de gesso para confeccionar a peça por meio de colagem de barbotina, que segundo ASKELAND e WRIGHT (2014) é uma técnica que utiliza pó cerâmico com a consistência de uma pasta aquosa. A suspensão (barbotina) foi obtida misturando os componentes de cada formulação com álcool isopropílico em um moinho de bolas por 24 horas.

Após a barbotina ser retirada do moinho, deixou-se em repouso para a eliminação das bolhas de ar que ainda restam e em seguida, está pronta para ser vertida nos moldes de gesso previamente preparados. Durante a colagem, a peça seca dentro do molde de gesso à temperatura ambiente até a retirada da maior quantidade de umidade, após a abertura do molde, a peça termina de secar ao ar. A Figura 19 mostra a peça no momento do desmolde.

Posteriormente, a peça colocada para secar em estufa a 80 °C (± 5 °C) por 24 horas, depois para calcinar em forno mufla a 300 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min e por fim, sinterizar com patamar de 5 horas utilizando

taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C; 5 °C/min de 800 a 1400 °C; e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C.

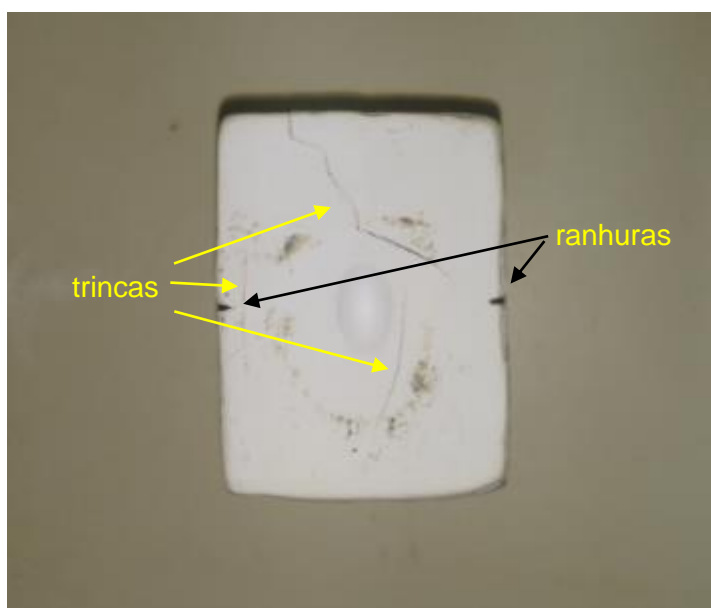
Figura 19: Peça desmoldada.



Fonte: autor.

Para este trabalho, não foi possível aferir os resultados pelo “método da cunha”, pois as peças apresentaram grandes trincas logo após o processo de sinterização, como podemos averiguar na Figura 20.

Figura 20: Peça após sinterização.



Fonte: autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Propriedades tecnológicas

Os resultados decorrentes dos ensaios de Arquimedes estão expostos na Tabela 9. Eles nos mostram as propriedades tecnológicas de Densidade Aparente (DA), Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA) e além da retração linear de queima (RLq). Os dados tabelados são obtidos através de suas respectivas médias e após tratamento estatístico dos resultados individuais dos corpos de prova.

A densidade aparente é uma medida da proporção do peso de um refratário ao volume que ele ocupa. Enquanto que a porosidade aparente é uma medida dos poros abertos ou interligados em um refratário. A porosidade de um refratário tem um efeito sobre a sua capacidade de resistir à penetração, seja por metais, escórias e fluxos e, em geral, quanto maior a porosidade, maior o efeito isolante do refratário. Os poros facilitam o início de trincas que podem levar a fratura da peça. No entanto, a presença de poros pode ser útil para aumentar a resistência ao choque térmico e uma baixa condutividade térmica. (HARBISON-WALKER, 2005); (ASKELAND e WRIGHT, 2014); (RICHERSON, 2006)

Tabela 9: Propriedades tecnológicas dos corpos de prova

Formulação	DA (g/cm³)	PA (%)	AA (%)	RLq (%)
F	3,30	10,22	3,11	7,40
G	3,04	16,85	5,54	5,39
H*	2,52	44,56	13,29	0
H**	4,41	33,56	10,11	3,80
H***	5,04	27,08	6,99	6,18
I*	2,88	30,72	11,92	0,67
I***	3,20	19,01	6,34	5,38

Fonte: autor, SOUZA et al. (2017) e PEREIRA et al. (2017).

Em consonância com a literatura [Aksel (2003a, 2003b, 2003c)], a Tabela 9 mostra que formulação F, que contém agregado de mulita fina em sua composição, obteve menor porosidade e maior retração linear de queima, devido sua melhor compactação. Enquanto que a formulação H*, teve maior porosidade.

SOUZA et al. (2017) destaca que amostras submetidas a temperatura de 1400 °C sofreram diferenças significativas em relação as temperaturas 1500 e 1600 °C, na menor temperatura não houve retração linear significativa.

Segundo SMALLMAN e BISHOP (1999), durante a consolidação e densificação de um pó compacto a verde em uma operação de queima típica, a sinterização das partículas reduz gradualmente a quantidade de espaço de poro entre grãos adjacentes. A porosidade final, em volume, do material acionado varia de 30% a quase zero.

De maneira geral, materiais refratários contêm poros abertos e fechados, e a porosidade aparente se refere aos poros abertos, enquanto que a porosidade, total ou verdadeira, inclui poros abertos e fechados. Cerâmicas refratárias de baixa porosidade possuem melhor resistência ao ataque químico; à corrosão; à penetração de gases, escórias e metal líquido; e à erosão. (COTTA e RODRIGUES, 2014)

MOTA (2010) destaca que a utilização dos refratários, metal e escórias podem penetrar nos poros e alterar a face a quente do refratário. Tais efeitos de alteração são comuns e enfatizam o papel da porosidade na degradação de refratários.

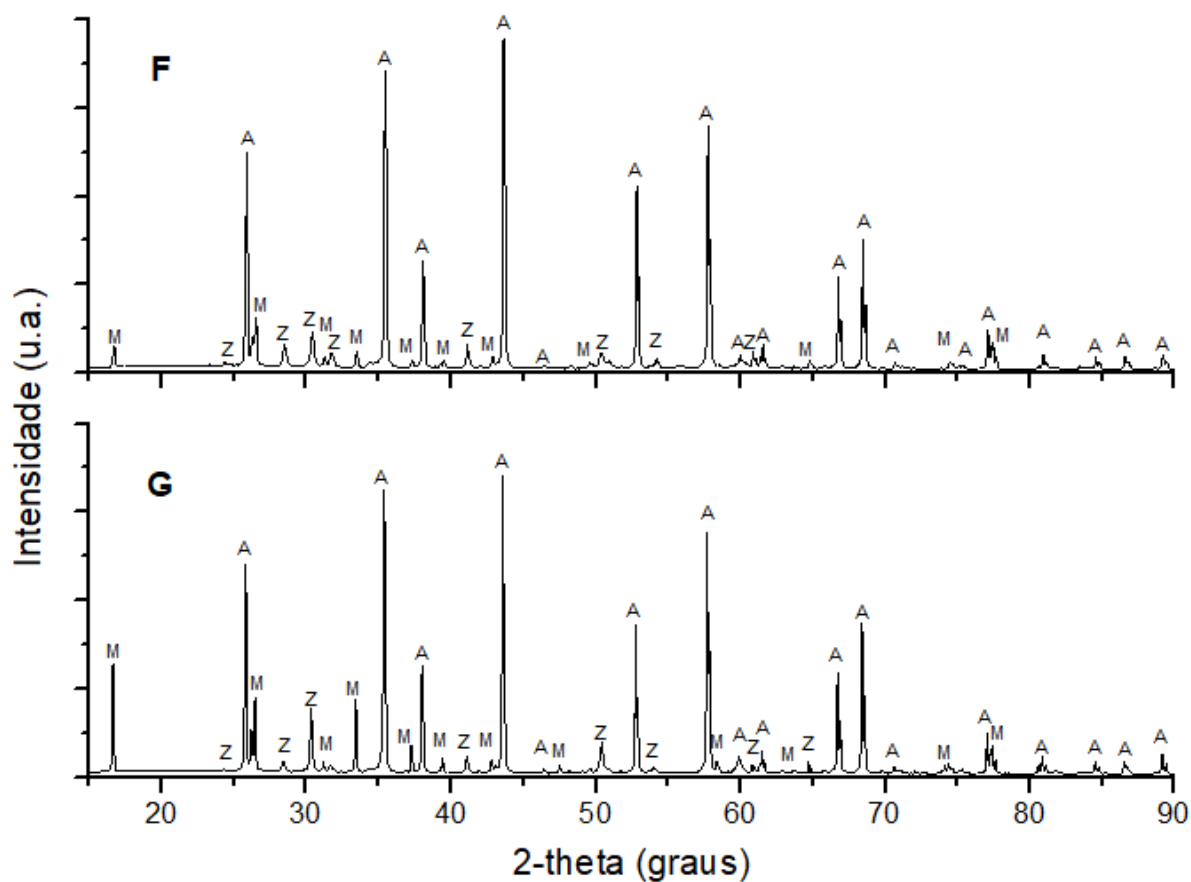
5.2 Análise mineralógica – Difração de raios X

Os resultantes da análise mineralógica feita por difração de raios X corrobora a presença das fases dos componentes utilizados, mesmo em temperatura mais baixa de sinterização. A Figura 21 apresenta os difratogramas das formulações F e G.

Como era esperado, não houve formação de uma nova fase nas formulações F e G. A alumina (A), a zircônia (Z) e o agregado eutético de mulita (M) são os elementos predominantes.

Podemos notar que os picos de difração característicos para as fases presentes praticamente não sofrem alteração de uma formulação para outra, visto que a única diferença entre as formulações (F e G) é a granulometria do agregado eutético de mulita e pelo fato da inércia reativa dos elementos presentes.

Figura 21: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas: A - alumina, Z - zircônia e M - agregado de mulita.

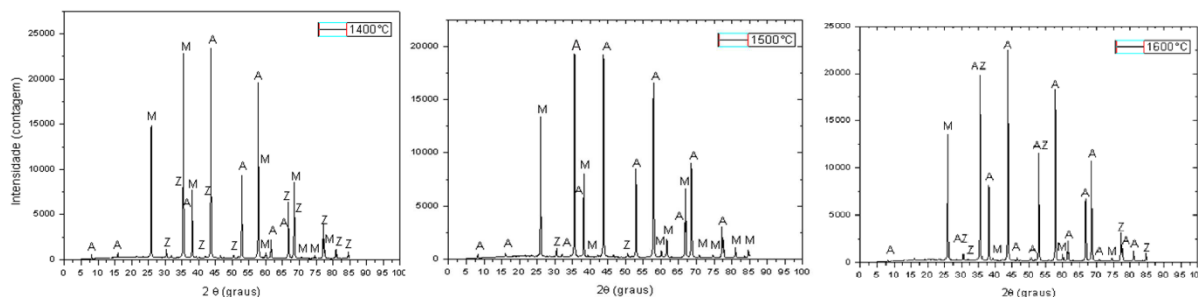


Fonte: autor.

A alumina na forma de coríndon, a zircônia e mulita são os elementos predominantes, havendo picos secundários relacionados a outras formas de alumina. Os picos característicos da alumina e zircônia novamente pouco sofreram alteração em suas intensidades, no caso da mulita, os picos foram mais intensos.

SOUZA (2017) destaca que para formulação H, na temperatura de 1400 °C não obteve nenhuma nova fase. Para temperatura de 1500 °C é observada a presença de alumina-zircônia, onde esta fase é composta por zircônia com dopagem de alumina, podendo ser visto as fases da mulita. Já na temperatura de 1600 °C observou-se o surgimento de vários picos de alumina zircônia, inclusive picos intensos, assim como picos intensos de alumina. A Figura 22 mostra o resultado de difração de raios X da formulação H, sinterizada nas três temperaturas, 1400, 1500 e 1600 °C por 5 horas.

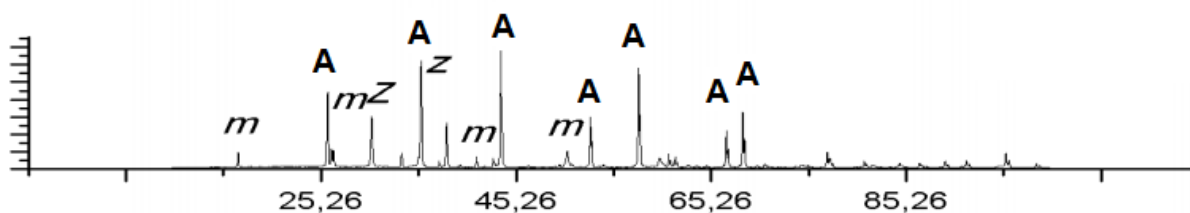
Figura 22: DRX da formulação H, em três temperaturas de sinterização.



Fonte: SOUZA (2017).

No difratogramas de raios X da formulação I, mostrado na Figura 23, PEREIRA et al. (2017) destaca a predominância de picos estão relacionados a picos de zircônia (z), a alumina (A) na forma de coríndon e mulita (m) são os elementos predominantes na microestrutura dos diferentes refratários.

Figura 23: DRX da formulação I, na temperatura de 1400 °C



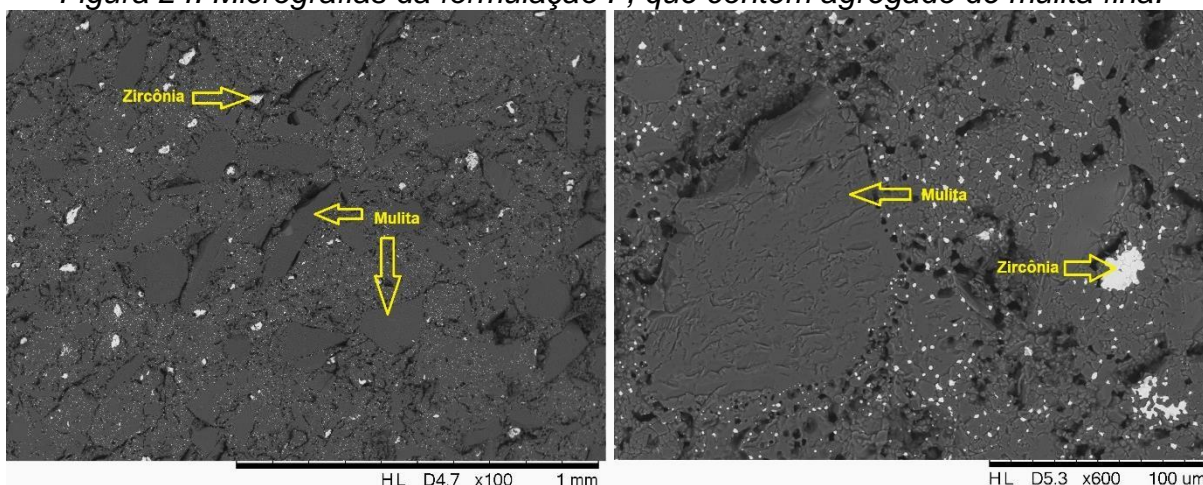
Fonte: PEREIRA et al. (2017).

Como era previsto, não ocorreu formação de novas fases nas formulações estudadas, no entanto, houve picos secundários que podem estar relacionados a outras formas de alumina, mas que não foram destacados por não serem relevantes.

5.3 Análise morfológica

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou uma microestrutura composta pelas fases majoritárias bem definidas, sendo possível identificar a zircônia e o agregado de mulita presentes na matriz de alumina. Fundamentado nestas informações e no resultado da análise por DRX, na Figura 24 é mostrada a micrografia da formulação F, confeccionado com agregado eutético de mulita de granulometria fina e sinterizada a 1600 °C por 5 horas, a fase clara é a zircônia.

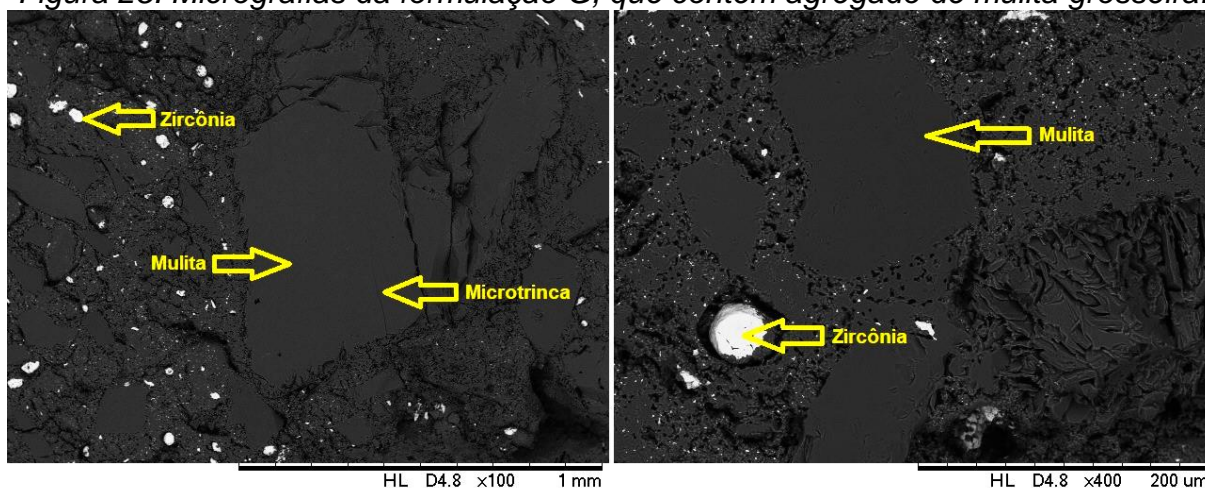
Figura 24: Micrografias da formulação F, que contém agregado de mulita fina.



Fonte: autor.

É possível verificar na Figura 25 os grãos mais grosseiros do agregado de mulita, assim como os grãos brancos formados pela zircônia. Além dos contornos de grãos e microtrincas também foram identificados. Estas microtrincas são formadas por mulita, na qual as mesmas podem contribuir com a resistência ao choque térmico.

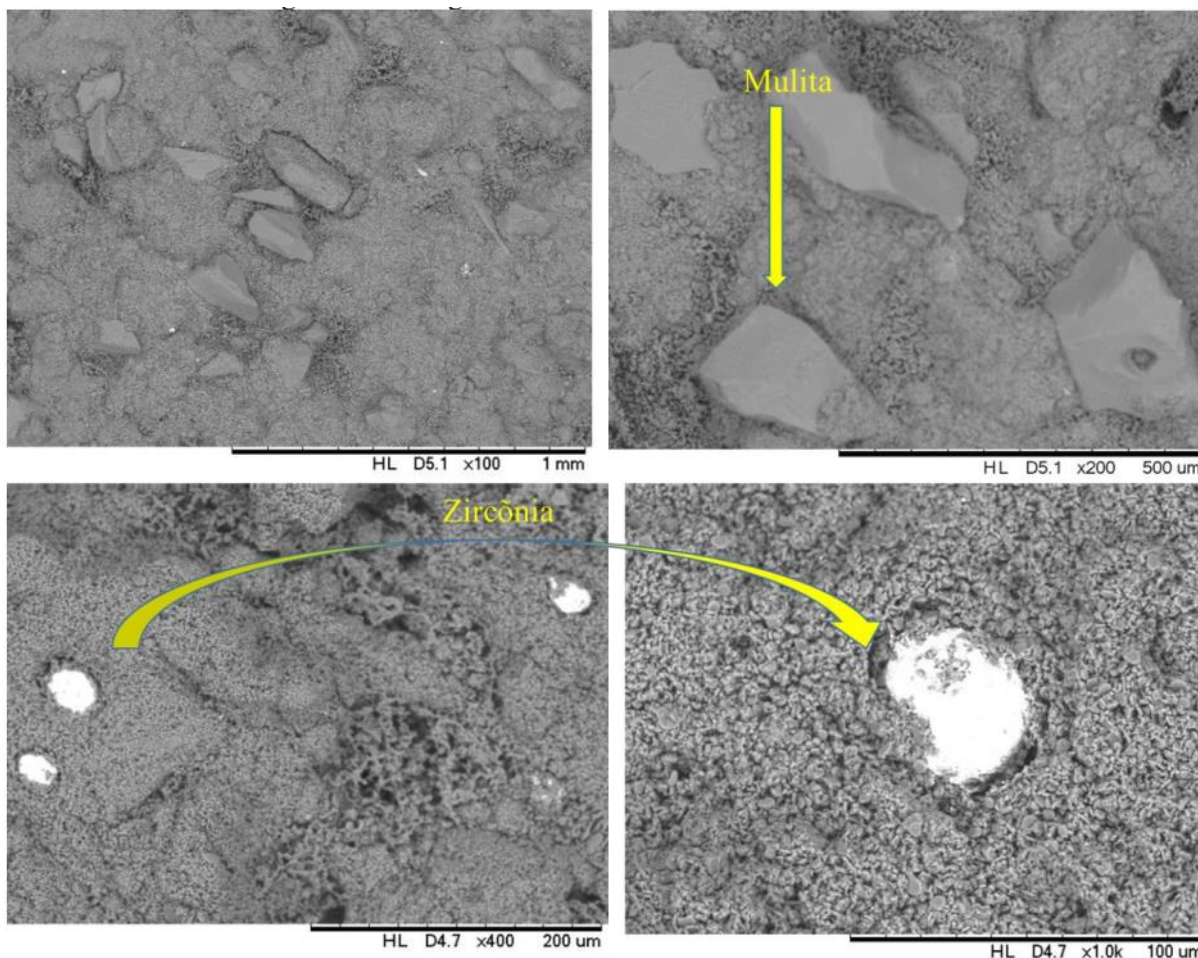
Figura 25: Micrografias da formulação G, que contém agregado de mulita grosseira.



Fonte: autor.

SOUZA (2017) observou os grãos de zircônia e uma microestrutura grosseira na micrografia da formulação H, sinterizada a 1400 °C/5h. Onde são destacados grãos de mulita, na forma acicular. Nessa temperatura a formulação manteve a microestrutura grosseira com as partículas empacotadas e presença de alguns aglomerados, como mostra a Figura 26.

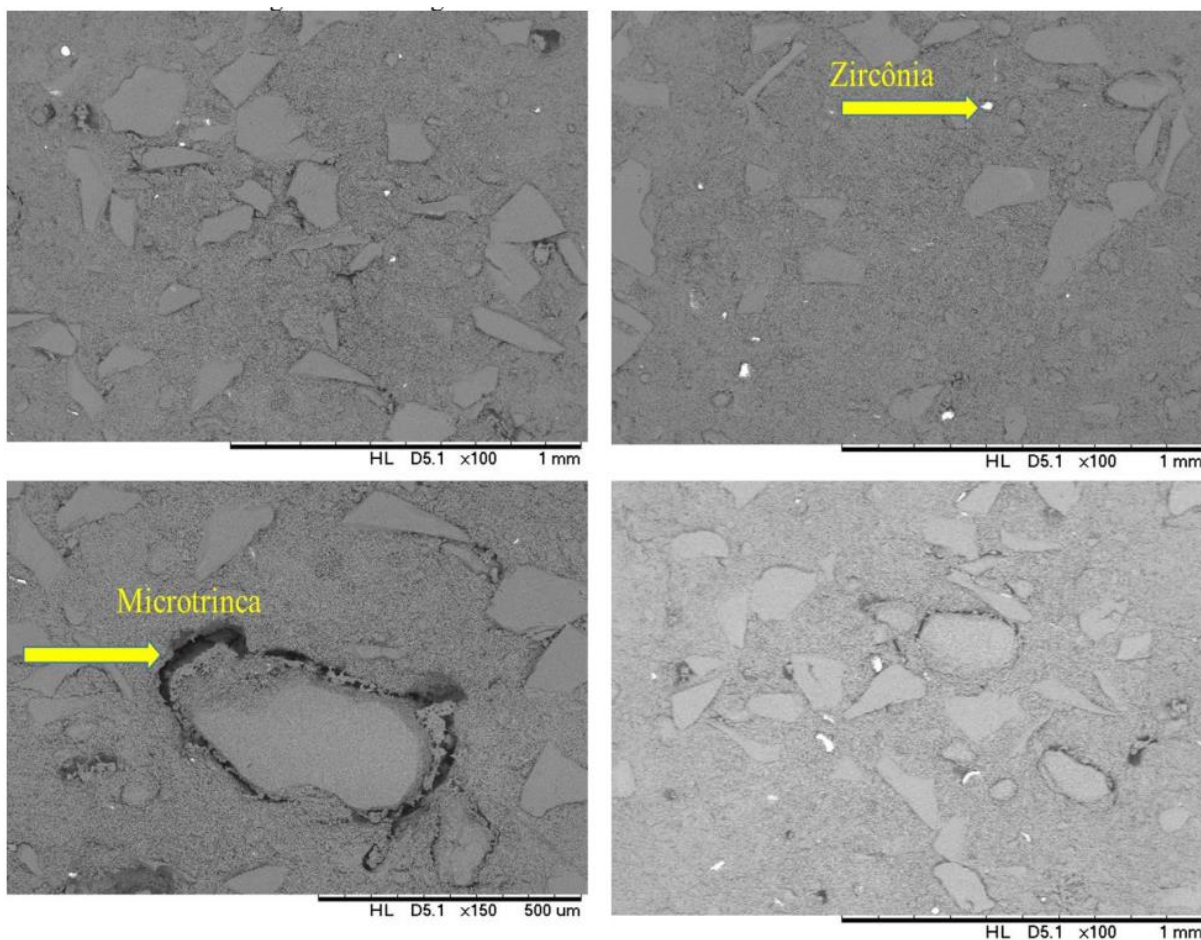
Figura 26: MEV da formulação H sinterizada a 1400 °C/5h.



Fonte: SOUZA (2017).

É possível identificar a zircônia, representados pelos vários pontos brancos. Os grãos de mulita além de formarem microtrincas, disfarçaram vazios deixados pelos grãos que foram retirados durante o polimento. Podendo ser observado na Figura 27. Para esta temperatura, 1500 °C, pode-se citar a distribuição de grãos bimodal ou seja, ora tem-se regiões com grãos pequenos ora tem-se regiões com grãos grandes. (SOUZA, 2017)

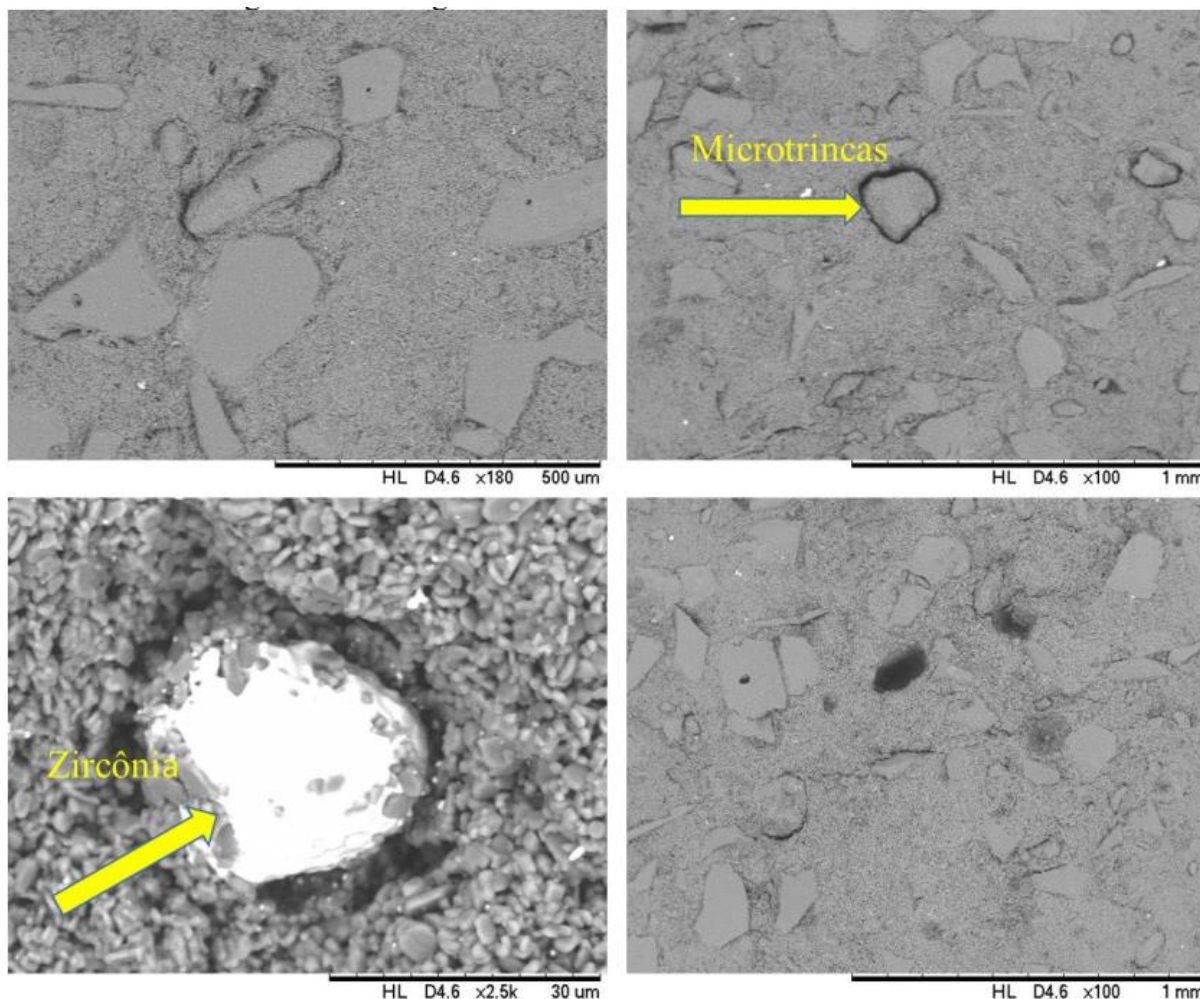
Figura 27: MEV da formulação H sinterizada a 1500 °C/5h



Fonte: SOUZA (2017).

Na micrografia da formulação H, sinterizada a 1600 °C, Figura 28, é possível observar grãos brancos formados por zircônia. Vários contornos de grãos e microtrincas foram identificados. Essas microtrincas são formadas por mulita, na qual as mesmas podem contribuir com a resistência ao choque térmico. (SOUZA, 2017)

Figura 28: MEV da formulação H sinterizada a 1600 °C/5h.

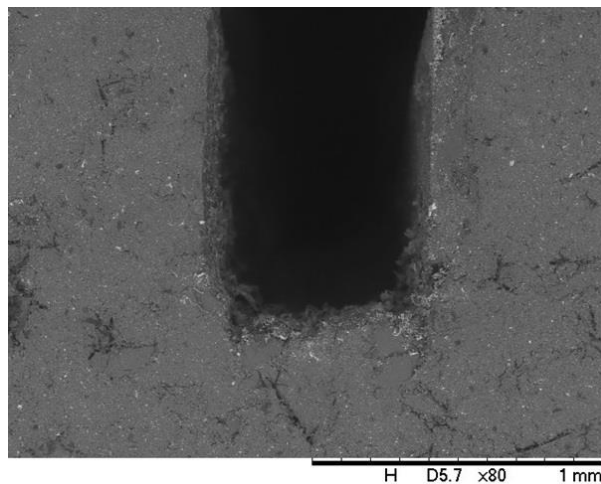


Fonte: SOUZA (2017).

BIASIBETTI (2011), em seu trabalho, trata deste fenômeno como mecanismo de tenacificação para o sistema mulita-zircônia. Onde as microtrincas são causadas pela transição da fase $t\text{-ZrO}_2$ para $m\text{-ZrO}_2$, que no resfriamento ocorre por volta dos 800 °C. Outro aspecto a ser mencionado pelo autor é o fato da zircônia aparecer em pequenos grãos. Em razão a uma maior estabilidade é esperado que a fase de alta temperatura da zircônia se apresente em grãos pequenos e confinados em regiões intragranulares.

Na Figura 29 é mostrado a micrografia do entalhe produzido mecanicamente com disco diamantado de perfil quadrado, em formato de U.

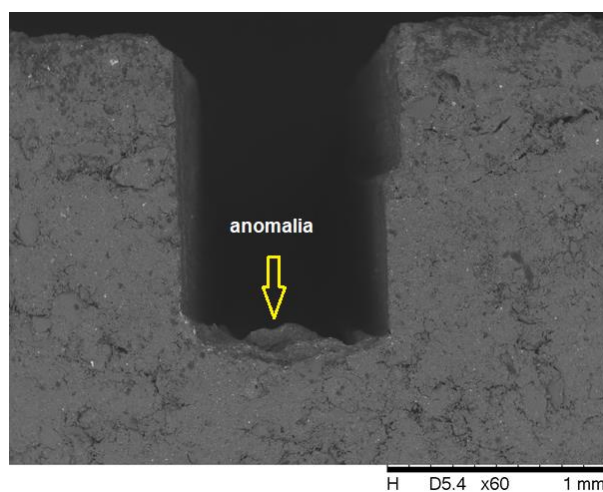
Figura 29: Micrografia mostrando o perfil do entalhe do corpo de prova usado nos testes de propagação estável de trinca.



Fonte: autor.

Observou-se no entalhe, da Figura 30, a presença uma anomalia produzida com o disco, o motivo dessa anomalia é causado por desgaste do próprio disco.

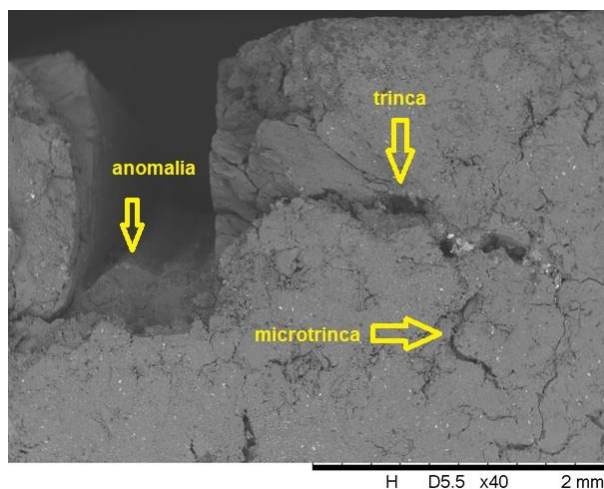
Figura 30: Micrografia do perfil do entalhe com anomalia.



Fonte: autor.

Nota-se claramente o aparecimento de trinca e microtrinca na Figura 31. A provável presença da trinca foi causado pelo agregado grosseiro, acarretado pela fricção do disco na peça.

Figura 31: MEV do perfil entalhado com presença de anomalia, trinca e microtrinca.



Fonte: autor.

5.4 Propriedades gerais e choque térmico

Para o ensaio de choque térmico foi selecionado corpos de prova sem entalhe, sinterizados a 1400, 1500 e 1600 °C por 5 horas, dois quais, apenas 1 sofreu falha catastrófica, os demais não apresentaram trincas visíveis a olho nu durante as ciclagens térmicas. CALLISTER e RETHWISCH, 2014 enfatizam que a não-ductilidade apresentada pela maioria das cerâmicas aumenta a possibilidade de ocorrência de uma fratura frágil. Para análises e comparações das propriedades gerais das amostras, foram selecionados 8 corpos de prova de cada formulação F e G e, 1 CP de cada temperatura de sinterização da formulação H e para formulação I, foram utilizados 4 CP, sendo 2 amostras sinterizadas a 1400 °C e 2 a 1600 °C. O ensaio de choque térmico foi executado em ciclos de 0, 5, 10 e 15.

A temperatura do ensaio de choque térmico foi de 800 °C vai até cerca de 60% da temperatura de trabalho para esse tipo de refratário quando aplicado na indústria siderúrgica, sendo capaz de gerar tensões térmicas suficientes para simular as solicitações de serviço.

A Tabela 10 mostra os resultados do ensaio de choque térmico, onde são indicados, o ciclo em que surgiu a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo no qual ocorreu ruptura do CP. A indicação >15 representa as amostras que suportaram todos os ciclos sem fratura.

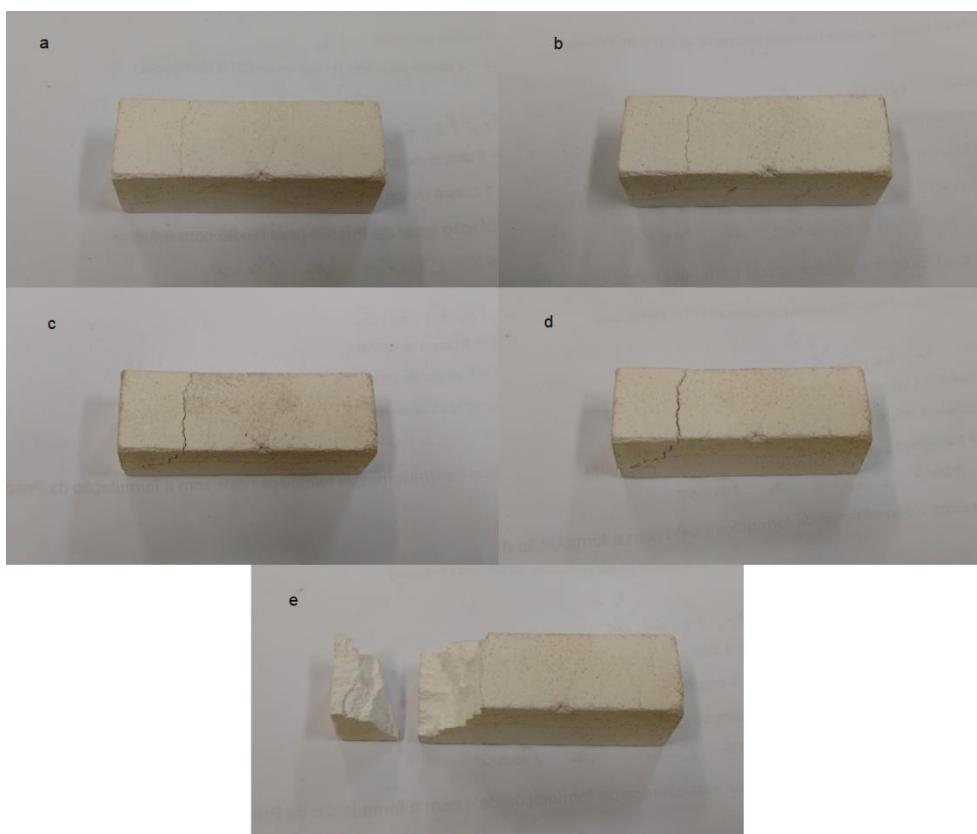
Tabela 10: Observações acerca do ensaio de choque térmico.

Temperatura de Sinterização	Formulação	Quantidade de CP	$\Delta 800^{\circ}\text{C}$	
			Ciclo da 1ª trinca	Ciclo da fratura
1400 °C	H*	1	10 ^o	15
	I*	2	-	>15
1500 °C	H**	1	-	>15
	F	8	-	>15
1600 °C	G	8	-	>15
	H***	1	-	>15
	I***	2	-	>15

Fonte: autor.

A Figura 32 mostra propagação da trinca até a ruptura de um corpo-de-prova sinterizado a 1400 °C. Nos ciclos iniciais do choque térmico, não foi possível detectar a presença de fraturas na amostra, no entanto, no décimo ciclo foi observado uma trinca transversal, semelhante a um risco no corpo-de-prova, conforme item a) da Figura 32. A amostra sofreu ruptura completa após o 15^o ciclo.

Figura 32: Propagação da trinca até a ruptura.

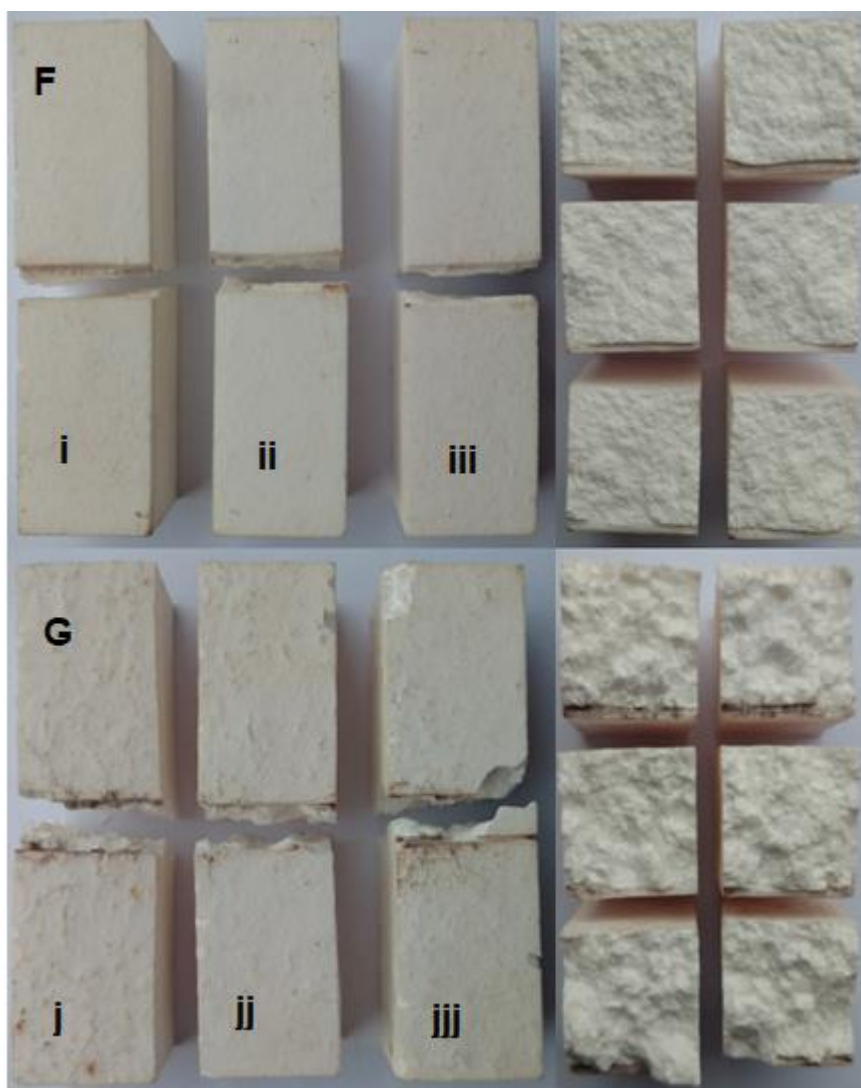


Fonte: autor.

Os demais corpos de prova que não sofreram fratura catastrófica passaram para etapa seguinte, com objetivo de obter módulo de elasticidade (E) e o módulo de ruptura (MoR).

Pode-se notar na Figura 33 a diferença da granulometria dos materiais na parte superior, corpos de prova contendo agregado de mulita fina e na parte inferior, CP com agregado de mulita grosseiro. Como era esperado, os CP romperam-se na direção do entalhe.

Figura 33: Corpos de prova entalhados após ensaio de flexão em três pontos.

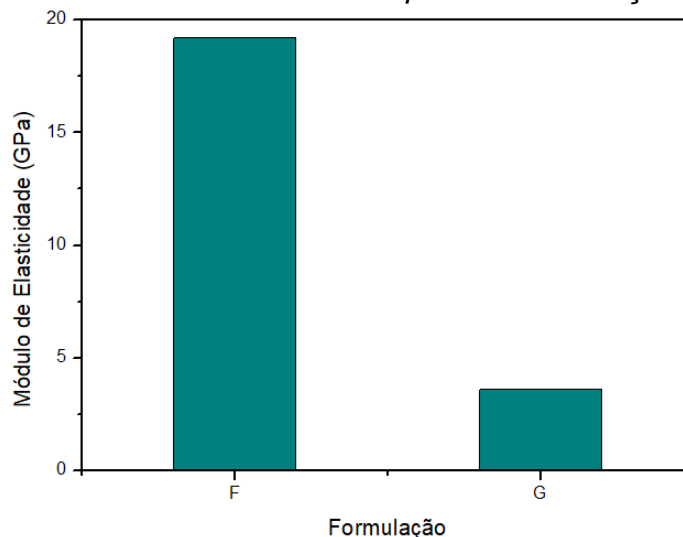


Fonte: autor.

Percebe-se na Figura 34 o maior valor do módulo de elasticidade do refratário confeccionado com a formulação F em relação ao da formulação G, esse resultado corrobora com a afirmação de DAVIDGE (2010) que diz: aumentando a porosidade do material o módulo de elasticidade diminui, de modo que diminuindo a porosidade,

há um aumento do módulo de elasticidade, tal afirmação pode ser constatada comparando os resultados da porosidade (Tabela 9) com o módulo de elasticidade.

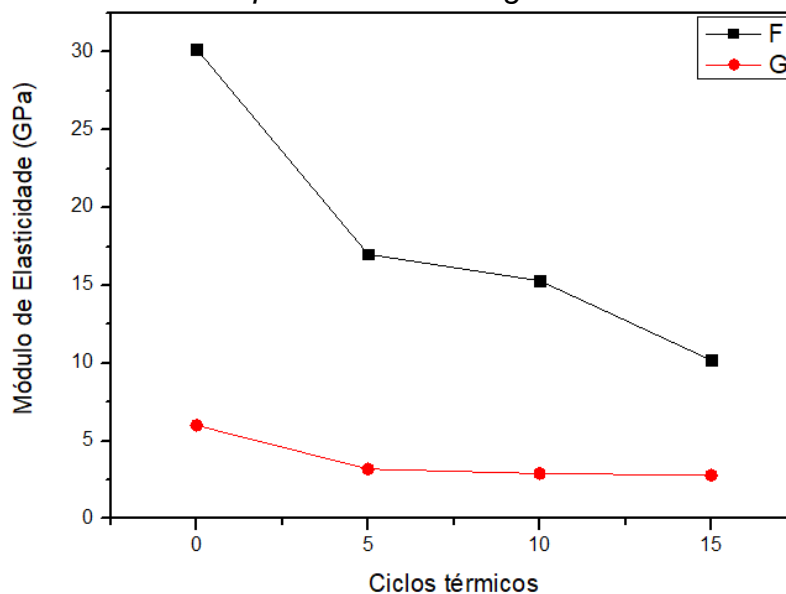
Figura 34: Módulo de elasticidade para as formulações F e G.



Fonte: autor.

Os resultados do ensaio de módulo de ruptura à flexão em três pontos estão apresentados na Figura 35. O gráfico mostra os valores para as avaliações feitas com choque térmico com gradientes térmicos de 800 °C.

Figura 35: Variação do módulo de elasticidade em função dos ciclos de choque térmico com gradientes de 800 °C.

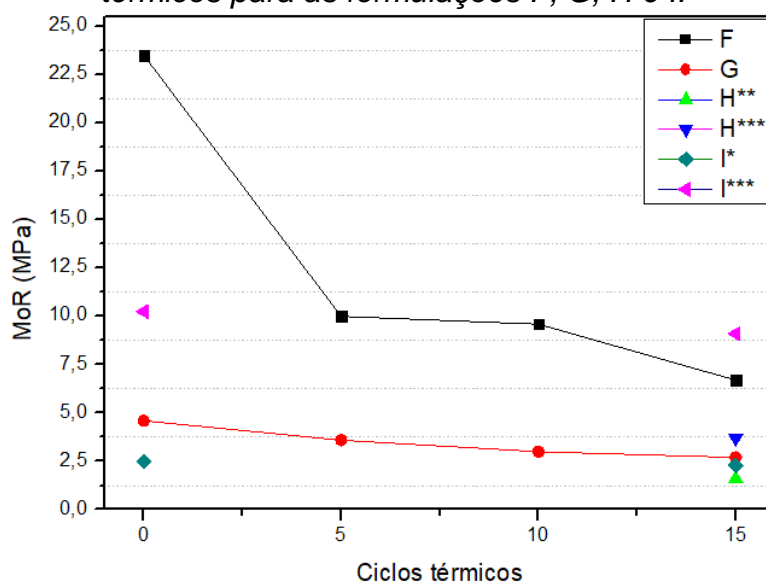


Fonte: autor.

Houve uma variação no módulo de elasticidade em função de ciclos de choque térmico. Nota-se que os valores do módulo de elasticidade dos refratários da formulação F são sempre superiores aos refratários da formulação G ao longo dos 15 ciclos de choque térmico, conforme pode ser notado na Figura 36.

Percebe-se que as amostras da formulação F após o quinto ciclo teve uma redução abrupta no seu módulo de ruptura, e que sofreu pequenas alterações do décimo até o décimo quinto ciclo. Nas amostras das formulações G e H, as variações de tensão foram pequenas, deve-se ao fato que amostras mais porosas resistem mais a ciclos térmicos. Os valores absolutos do módulo de ruptura da formulação I, sofreram modestas alterações, provavelmente pela distribuição granulométrica ter proporcionado um melhor fator de empacotamento das partículas.

Figura 36: Módulo de ruptura à flexão após os ciclos térmicos para as formulações F, G, H e I.



Fonte: autor.

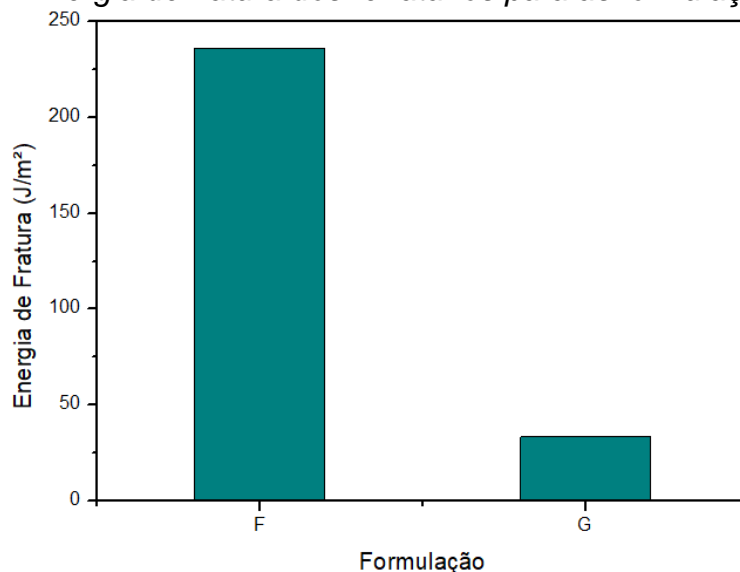
CUNHA-DUNCAN e BRADT (2003) assegura que cerâmicas avançadas estruturais de alta resistência têm valores de energia de fratura a cerca de 10 J/m². Refratários geralmente têm valores de trabalho de fratura muito maiores. À temperatura ambiente, refratários queimados densamente, têm valores de energia de fratura de cerca de 30 J/m² e os refratários microestruturalmente bem projetados têm valores de energia de fratura a cerca de 100 J/m² ou mais.

Para entender o papel exercido pela energia de fratura dos refratários contendo agregados eutéticos de mulita na resistência ao dano por choque térmico,

comparando-se, a resistência ao dano por choque térmico experimental com o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico de Hasselman.

Os resultados referentes a energia de fratura dos refratários são mostrados na Figura 37. Constata-se que os refratários contendo agregados eutéticos de mulita fina apresentam energias de fratura superiores em relação àquelas dos materiais agregados de mulita grosseira.

Figura 37: Energia de fratura dos refratários para as formulações F e G.



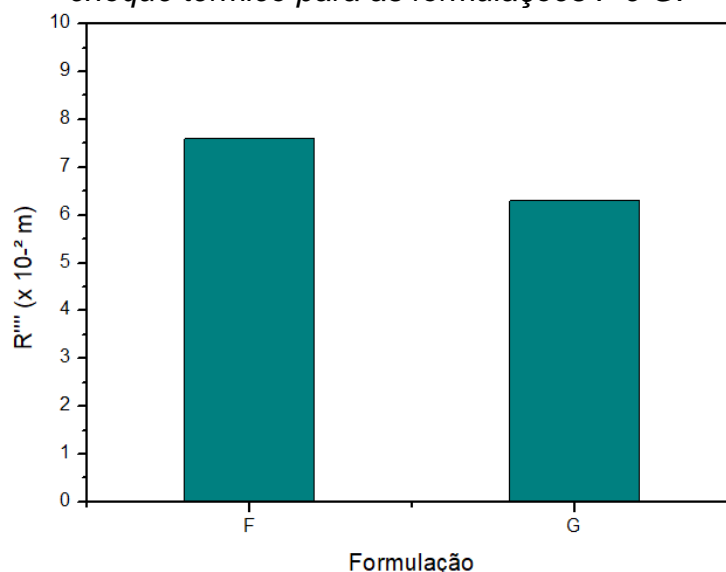
Fonte: autor.

Nota-se que os refratários da formulação G, Figura 35, têm energia de fratura, na faixa de 30 J/m² e assemelha-se com a maioria dos refratários (CUNHA-DUNCAN e BRADT, 2003), já as amostras da formulação F estão com energia de fratura superior a 230 J/m², isso deve-se ao fato do agregado de mulita fina possuir uma maior organização microestrutural pelo fato de ter maior retração linear de queima e, portanto, ser mais resistentes ao crescimento de trinca que à formação de trinca.

Askel (2003b) afirma que a adição de partículas finas de mulita em forma de agulha nos materiais refratários de alumina e mulita fundidos melhorou significativamente as propriedades de choque térmico e mecânico. Valores de tensão e módulo de elasticidade aumentaram cerca de 30%. O comportamento de fratura mostrou uma mudança de fratura transgranular principalmente intergranular a alguma. Essa constatação poder ser observada no refratário da formulação G que apresentou resultados de energia de fratura semelhantes aos de Askel (2003b)

Uma perspectiva consequente desse resultado seria que a formulação contendo agregado eutético de mulita fina tivesse melhor resistência ao dano por choque térmico em relação ao refratário contendo agregado de mulita grosseiro. Os resultados de resistência ao dano por choque térmico são apresentados em seguida, na Figura 38.

Figura 38: Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico para as formulações F e G.



Fonte: autor.

Os resultados da energia total de fratura e do parâmetro de resistência ao dano por choque térmico, R''' , nos mostram que a formulação F possui maior energia de fratura e conseqüentemente maior resistência ao dano por choque térmico. A formulação G, no entanto, obteve valores bem próximos, e esse efeito ocorre devido ao fato da granulometria dos agregados da formulação G serem maiores, portanto, proporcionam uma menor propagação de trincas.

Os refratários AMZ são reconhecidos como tendo excelentes características de choque térmico podendo suportar >40 ciclos no teste de laboratório sem danos visíveis. Se a tensão for alta, o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão são baixos, um material terá uma alta resistência ao início da trinca. No entanto, uma vez que uma trinca foi iniciada, a característica de controle da falha de choque térmico torna-se então a natureza da propagação de trincas através do material. (AKSEL, 2003c)

Segundo MIYAJI et al. (2014), há um mecanismo de ramificação de trincas: a propagação da trinca principal se divide em novas frentes de trincas, que podem ser originadas de microtrincas anteriores ou de um desvio em algum elemento microestrutural. Essa afirmação pode ser observada na Figura 33 (G-jjj), visto que a fratura não ocorreu de maneira homogênea pelo entalhe.

6 CONCLUSÕES

Corpos de prova confeccionados com materiais refratários contendo agregados de mulita com granulometria grosseira (formulação G) possuem resistência mecânica e energia de fratura mais baixa que os refratários feitos com agregados finos (formulação F), devido essencialmente à porosidade. O módulo de ruptura sofreu pouca variação após o quinto ciclo térmico e manteve-se praticamente constante ao término do 15º ciclo.

Os resultados mostraram que a porosidade teve influência na resistência ao dano por choque térmico, devido a granulometria dos agregados grosseiros de mulita proporcionarem uma menor propagação de trincas.

Para a formulação H, os melhores resultados foram obtidos à 1600 °C, pois, quanto mais alta a temperatura de sinterização, maior será a densificação e maior será a redução de poros entre os grãos, com isso melhorando assim a resistências do material. Amostras dessa formulação à temperatura de 1400 °C tiveram falha catastróficas após o 15º ciclo de choque térmico.

Os refratários contendo uma distribuição granulométrica dos agregados de mulita tiveram pouco menos de 10% de redução no MoR após ciclos de choque térmico.

A resistência ao dano por choque térmico foi melhor nos refratários da formulação F, devido sua melhor densificação, contudo, refratários da formulação G tiveram bons desempenhos, visto que os agregados retardam a propagação da trinca.

REFERÊNCIAS

AKSEL, C. The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina–mullite refractory materials. **Materials Letters**, Eskisehir, v. 57, 2002. p. 708-714.

AKSEL, C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. **Ceramics International**, Eskisehir, v. 29, 2003a. p. 183-188.

AKSEL, C. The microstructural features of an alumina–mullite–zirconia refractory material corroded by molten glass. **Ceramics International**, Eskisehir, v. 29, 2003b. p. 305-309.

AKSEL, C. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–zirconia and alumina–mullite refractory materials by slip casting. **Ceramics International**, Eskisehir, v. 29, 2003c. p. 311-316.

ALCOA. **Alumina Calcificada APC**, 2017. Disponível em: <https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/alumina_calcinada/AP>. Acesso em: 05 Agosto 2017.

ALTEO. Calcined aluminas. **Alteo - A new world of alumina**, 2017. Disponível em: <<https://www.alteo-alumina.com/en/calcined-aluminas>>. Acesso em: 05 Agosto 2017.

ANDREU, J. C. Minerais Industriais - Aluminas. **Congresso Brasileiro de Mineração**, Belo Horizonte, 2007. 51. Disponível em: <www.ibram.org.br/sites/700/784/00000941.pdf>. Acesso em: 05 Agosto 2017.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

ASTM C1171. **Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories**. ASTM – American Society for Testing and Materials. USA, Book of Standards. 1996.

ASTM C133-97. **Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories**. ASTM – American Society for Testing and Materials. USA, Book of Standards. 2003.

ASTM C20. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.** ASTM – American Society for Testing and Materials. USA, Book of Standards. 2005.

BIASIBETTI, G. R. D. S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade.** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 55. 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction.** 9ª. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2014.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering.** Washington: Springer Science & Business Media, 2007.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **PHISYCAL CERAMICS - Principles for Ceramics Science and Engineering.** Canada: John Wiley & Sons, 1997.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica.** 2ª. ed. São Paulo: McGraw-Hill, v. II, 1986.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica.** 2ª. ed. São Paulo: McGraw-Hill, v. III, 1988.

COTTA, L. S.; RODRIGUES, C. G. Avaliação de revestimento refratário no processo siderúrgico. **e-xacta**, Belo Horizonte, v. 7, n. 1, 2014. p. 185-203.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fracture of refractories. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, 2003. p. 199-215.

DAVIDGE, R. W. **Mechanical behaviour of ceramics.** New York: Cambridge, 2010.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica.** 2ª. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

DOWLING, N. E. **Mechanical behavior of materials: Engineering methods for deformation, fracture and fatigue.** 3ª. ed. Virginia: Person Prentice Hall, 2007.

DUARTE, A. K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 244. 2005.

FEITOSA, G. D. O. **Efeito da moagem de alta energia na síntese de mulita.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, p. 91. 2011.

FERRARI, C. R.; RODRIGUES, J. A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, 2000. p. 83-90.

FERREIRA, L. L. H. C. **Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento**. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 192. 2006.

FILHO, B. M. B. Sustentabilidade. **Instituto Aço Brasil**, Agosto 2017. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>>. Acesso em: 20 Agosto 2017.

FORTULAN, C. A.; DE SOUZA, D. P. F. Microstructural Evolution of the Al₂O₃-ZrO₂ Composite and its Correlation with Electrical Conductivity. **Materials Research**, v. 2, n. 3, 1999. p. 205-210.

FREITAS, C. M. D. M. **Caracterização e desenvolvimento de microestrutura de matrizes de concretos refratários de baixo teor de cimento**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 112. 1993.

FUKUMORI, D. T. **Desenvolvimento e Estudo de Materiais Termoluminescentes Baseados em Óxido de Alumínio para Aplicação em Dosimetria**. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 108. 2012.

GALDINO, A. G. D. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 123. 2003.

HARBISON-WALKER. **Handbook of Refractory Practice**. Moon Township, PA: Refractories Company, 2005.

HASSELMAN, O. P. H. Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock. **Journal of The American Ceramic Society**, New York, v. 46, n. 11, 1963. 535-540.

HERTZBERG, R. W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. 4^a. ed. Canada: John Wiley & Sons, 1996.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd edition. ed. New York: John Wiley, 1976.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2^a. ed. New York: Jhon Willey & Sons, 1976.

KUMAR, P.; NATH, M.; GHOSH, A.; TRIPATHI, H. S. Enhancement of thermal shock resistance of reaction sintered mullite–zirconia composites in the presence of lanthanum oxide. **Materials Characterization**, v. 101, 2015. p. 34-39.

LOBATO, E. Perfil dos Refratários. **Ministério de Minas e Energia**, Agosto 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P45_RT71_Perfil_dos_Refrat_xrios.pdf/ac0e01f1-cc6d-4071-b3d4-c157240fa132>. Acesso em: 20 Abril 2017.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants-review). **Cerâmica**, v. 56, 2010. p. 368-375.

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo - Escola Politécnica. São Paulo, p. 305. 2008.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2^a. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MIYAJI, D. Y.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J. A. Fracture energy and thermal shock damage resistance of refractory castables containing eutectic aggregates. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, 2014. p. 15227-15239.

MOTA, R. C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 126. 2010.

NBR 13202. **Materiais refratários - Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual**. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro. 2015.

PEREIRA, E. D. H.; PORTILHO, C. V. R.; OLIVEIRA, J. C. M.; FAGURY NETO, E.; RABELO, A. A. Avaliação da adição de Nb₂O₅ como formador de fase vítrea no refratário de alta alumina. **72º Congresso Anual da ABM**, São Paulo, n. 72, p. 3584-3592, Outubro 2017.

QUINTELA, M. A.; LAGE, I. J.; DE MELO, T. M. F.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, 2001. p. 174-179.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ª. ed. Canada: John Wiley & Sons, 1995.

RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Procedural Aspects of the Wedge Splitting Method to Measure the Fracture Energy of Ceramic Materials. **Materials Science Forum**, Switzerland, v. 587-588, 2008. p. 882-886.

RIBEIRO, S.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J.. Projeto, adaptação, instalação e testes preliminares para um sistema de medida de energia de fratura de materiais cerâmicos pelo método da cunha. **Cerâmica**, n. 54, 2008. p. 418-426.

RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. Influência da forma e do processo de obtenção do entalhe na carga máxima e na energia de fratura de argamassas utilizando o método da cunha para propagação estável de trinca. **Cerâmica**, n. 54, 2009. p. 181-189.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. 3ª. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

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

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª. ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª. ed. São Paulo: Pearson, 2011.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**. 6ª. ed. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1999.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Foundations of Materials Science and Engineering**. 5ª. ed. New York: Mc Graw Hill, 2010.

SOUZA, P. A. D. **Avaliação da temperatura de sinterização em refratário de alta alumina com agregado de mulita e adição de zircônia**. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, p. 66. 2017.

SOUZA, P. A. D.; OLIVEIRA, J. C. M.; PEREIRA, E. H.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; FAGYR NETO, E.; RABELO, A. A. Avaliação da temperatura de sinterização em refratários de alta alumina com agregado de mulita e adição de zircônia. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Gramado, n. 61, p. 1107 - 1116, Junho 2017.

VANVLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1970.