

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS CONTENDO NANO-
ÓXIDOS PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI

José Antonio Alves Júnior

São Carlos-SP

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS CONTENDO NANO-
ÓXIDOS PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI**

José Antonio Alves Júnior

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador – Prof. Dr. João Baptista Baldo

Agência Financiadora: CNPq – Processo 140161/2013-9

São Carlos-SP

2018

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo (2007)
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
São Carlos (2013)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Antonio Alves Junior, realizada em 06/06/2018:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Walter Libardi
UFSCar

Prof. Dr. Arnaldo Carlos Morelli
IFSP - São Carlos

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
UNIFAL

AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho primeiramente à minha família e às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização do mesmo. Ao Professor Doutor Anselmo Ortega Boschi pela compreensão com que aceitou ser meu Orientador, ao Coorientador Doutor João Baptista Baldo por todo o ensinamento passado e pela paciência que teve comigo. Ao professor Doutor Marcio Raymundo Morelli por todo conhecimento passado e por se mostrar uma pessoa sempre aberta a ajudar. Aos demais membros da banca por terem aceitado o convite, técnicos (Lula, Binotto, Walter e Zé) do Departamento de Cerâmica do DEMa, membros da secretária (em especial ao Marcelo Cavallaro).

Agradeço ao CDMF/CEPID/FAPESP pelo suporte em análises e equipamentos. Agradeço ainda ao CNPq-Processo 140161/2013-9 pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

RESUMO

Recentemente tem havido um grande esforço em se utilizar os benefícios de pós nanométricos nas matrizes de concretos refratários avançados dos tipos; baixo (BC), ultrabaixo (UBTC) e sem cimento (SC), com o objetivo de tornar as microestruturas mais resistentes a danos por corrosão e choque térmico. A técnica comum consiste na adição de nano-óxidos de fases refratárias de interesse na forma coloidal ou em pó pré-preparado. Esses, durante a queima dos concretos, resultam em partículas não realmente nanométricas, mas sim sub ou mesmo micrométricas o que diminui seus benefícios potenciais.

No presente trabalho, objetivando o desenvolvimento in situ de pós nanométricos na matriz de diferentes tipos de concretos refratários avançados, resinas poliméricas aquosas, produzidas através do Método Pechini e contendo 5 cátions de interesse refratário (Al, Mg, Cr), foram utilizadas para atuar tanto como líquido de amassamento como fonte precursora de nano-óxidos.

A diferença entre essa via de inclusão de nanopartículas e aquelas derivadas dos métodos correntes de adição de partículas nanométricas é evidente, considerando que nas resinas líquidas os metais se encontram em condição atômica, assim durante a pirólise e oxidação das mesmas, os óxidos irão se originar de forma nascente, isto é, em escala realmente nanométrica e altamente reativos, distribuídos de forma mais homogênea pela matriz. Os resultados obtidos mostraram uma melhora significativa nas propriedades termo-mecânicas, comparativamente as dos concretos sem adição das resinas. Ainda para efeito comparativo, foram pré-produzidos individualmente na forma de pó, pela pirólise das respectivas resinas, os mesmos nano-óxidos que seriam obtidos nos concretos. Estes foram adicionados à massa dos concretos refratários, na mesma proporção daquelas resultantes da inclusão da resina líquida. Ficou evidenciado que a adição posterior dos nano-pós não resultou em melhorias nas propriedades termo-mecânicas dos concretos refratários como as obtidas com a inclusão das resinas.

Palavras-chave: concretos refratários; Método Pechini; Resinas, Nano-partículas.

ABSTRACT

ADVANCED REFRACTORIES CASTABLES CONTAINING NANO-OXIDES PRODUCED BY THE PECHINI METHOD

Recently there is a great effort to use the benefits of nanometric powders additions in the matrices of advanced refractory concretes of ; low (LC), ultra low (ULC) and no cement (NC) refractory concretes, in order to make their microstructures more resistant to corrosion and thermal shock damage. The common routes consist in the addition of nano-oxides of refractory phases of interest in the form of colloidal liquid or pre prepared powder. These during the firing of the concretes result in particles that are not really nanometric, but rather sub-micrometric or even micrometrics, which decreases their potential benefits. In this work, aiming the in situ development of nano oxide particles of Al, Mg and Cr, for better thermo mechanical properties, polymer resins produced by the Pechini Method, were added to advanced concretes (LC, ULC and NC) typical compositions, serving doubly as a kneading liquid for the refractory concretes and at the same time as a source of nano-oxides to the refractory concretes matrices.

There is an important difference between this type of in situ development of nanoparticles and those derived from pre-prepared nanometric particles, considering that in the liquid resins the metals are in atomic condition, so that during the pyrolysis and oxidation of the same, the oxides will originate in nascent state, that is, in a truly nano scale, besides being highly reactive and more homogeneously distributed throughout the matrix. The results demonstrated that the inclusion of the liquid resins promoted a significant improvement in the thermomechanical properties of all the concretes when compared to those of no resin addition. Also for comparative grounds, it was prepared individually from each resin, its respective nano oxide powder. These were added to the mass of the refractory concretes in the same proportion of those obtained upon pyrolysis and oxidation of the resins. The results did not show any improvement in the thermomechanical properties comparatively to the in situ development of nano oxides by addition of the liquid resins.

Keywords: refractory concrete; Pechini Method; Resins; Nano-particles.

PUBLICAÇÕES

- Júnior, José Antonio Alves, and João Baptista Baldo. "The behavior of zeta potential of silica suspensions." *New Journal of Glass and Ceramics* 4.02 (2014): 29.

- Patente depositada intitulada: "CONCRETOS AVANÇADOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI E MÉTODO DE PRODUÇÃO" NÚMERO DE PROCESSO: BR 10 2019 007162 1 JUNTO AO INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL (INPI).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
Relevância e Contribuição.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Concretos Refratários Tradicionais.....	5
2.2 Concretos Refratários.....	6
2.2.1 Materiais Utilizados para Produção dos Concretos Refratários.....	7
2.2.2 Produção de Concretos Refratários.....	14
2.2.3 Metodologia de Instalação do Concreto Refratário.....	15
2.3 Concretos Refratários Sem Cimento (SC), Baixo Teor de Cimento (BTC) e com Ultra Baixo Teor de Cimento (UBTC).....	17
2.4 Materiais Cerâmicos Nanoestruturados.....	18
2.5 Método Pechini para a Produção de Nanopartículas.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Materiais e Reagentes.....	21
3.2 Equipamentos.....	22
3.3 Preparação das Resinas.....	25
3.3.1 Resina de Magnésio.....	26
3.3.2 Resina de Alumínio.....	26

3.3.3 Resina de Cromo.....	26
3.3.4 Preparação dos Concretos Refratários.....	27
3.3.5 Caracterização das Resinas e Ensaios dos Concretos Refratários	29
3.3.6 Análise por Difração de Raios X	30
3.3.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	31
3.3.8 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente.....	31
3.3.9 Porosimetria por Injeção de Mercúrio.....	32
3.3.10 Determinação da Porosidade Aparente.....	32
3.3.11 Técnica de Dilatometria	32
3.3.12 Análise da Resistência ao Choque Térmico em Materiais	33
3.3.13 Módulo de Young (Módulo de Elasticidade) através da Técnica de Excitação por Impulso.....	33
3.3.14 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Proporções das Matérias-Primas empregadas para os Concretos Refratários Produzidos	35
4.2 Densidade Aparente dos Concretos Refratários.....	37
4.3 Trabalhabilidade dos Concretos Refratários.....	38
4.4 Correção do pH Final das Resinas.....	42
4.5 Análise Química das Resinas após o uso do Hidróxido de Amônio.....	43
4.6 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente.....	47
4.6.1 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Al ₂ O ₃	48
4.6.2 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Al ₂ O ₃	50
4.6.3 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Al ₂ O ₃	52
4.6.4 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos	

Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de MgO	53
4.6.5 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de MgO	55
4.6.6 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de MgO	56
4.6.7 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Cr ₂ O ₃	57
4.6.8 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Cr ₂ O ₃	58
4.6.9 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Cr ₂ O ₃	59
4.7 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Al ₂ O ₃ após Ensaios de Choque Térmico	61
4.7.1 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Al ₂ O ₃ após Ensaios de Choque Térmico.....	63
4.7.2 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Al ₂ O ₃ após Ensaios de Choque Térmico.....	65
4.7.3 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de MgO após Ensaios de Choque Térmico.....	66
4.7.4 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de MgO ₃ após Ensaios de Choque Térmico.....	68

4.7.5 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de MgO após Ensaio de Choque Térmico.....	70
4.7.6 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Cr ₂ O ₃ após Ensaio de Choque Térmico.....	71
4.7.7 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Cr ₂ O ₃ após Ensaio de Choque Térmico.....	73
4.7.8 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Cr ₂ O ₃ após Ensaio de Choque Térmico.....	75
4.8 Análise Qualitativa dos Corpos-de-Prova após o Dano por Choque Térmico.....	77
4.9 Determinação do Módulo de Elasticidade pela Técnica de Excitação por Impulso.....	78
4.10 Consolidação da Microestrutura.....	90
4.11 Dilatometrias dos Concretos Refratários.....	91
4.12 Porosimetria por Injeção de Mercúrio dos Concretos Refratários.....	96
4.13 Porosidade Aparente dos Corpos-de-Prova.....	100
4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Concretos Refratários.....	101
4.15 Metodologia de Adição do Particulado em Pó (da resina de Al ₂ O ₃ Calcinada) ao Agregado do Concreto do tipo SC.....	102
5 CONCLUSÕES.....	113
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes Utilizados na Preparação das Resinas.....	21
Tabela 2: Materiais Utilizados na Preparação dos Concretos Refratários	22
Tabela 3: Equipamentos Utilizados na Preparação/Análise de Resinas e Concretos	22
Tabela 4: Distribuição da Matéria-Prima segundo Método de Andreasen	36
Tabela 5: Densidade Média Aparente dos Três Diferentes Tipos de Concretos Produzidos com Água	37
Tabela 6: Densidade Média Aparente dos Três Diferentes Tipos de Concretos Produzidos com Resina de Al_2O_3	37
Tabela 7: Densidade Média Aparente dos Três Diferentes Tipos de Concretos Produzidos com Resina de MgO	37
Tabela 8: Densidade Média Aparente dos Três Diferentes Tipos de Concretos Produzidos com Resina de Cr_2O_3	37
Tabela 9: Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de Al_2O_3	38
Tabela 10: Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de MgO	40
Tabela 11: Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de Cr_2O_3	41
Tabela 12: Ajuste de pH das Resinas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3	42
Tabela 13: Valores das Viscosidades das Resinas Utilizadas	45
Tabela 14: Área Superficial e Tamanhos de Partículas das Resinas	45
Tabela 15: CPs (Corpos-de-Prova) preparado para Análise de Resistência à Flexão após queima	46
Tabela 16: Rampa de Aquecimento para Sinterização dos Corpos-de-Prova ..	48
Tabela 17: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova UBTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Al_2O_3 (CP4, CP5 e CP6).....	49

Tabela 18: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova BTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Al_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	49
Tabela 19: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova SC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Al_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	52
Tabela 20: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova UBTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de MgO (CP4, CP5 e CP6)	54
Tabela 21: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova BTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Al_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	55
Tabela 22: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova SC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de MgO (CP4, CP5 e CP6)	56
Tabela 23: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova UBTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Cr_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	57
Tabela 24: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova BTC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Cr_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	59
Tabela 25: Valores das Forças (kgf) Aplicadas no Momento da Ruptura dos Corpos-de-Prova SC, sem resina (CP1,CP2,CP3) e com Resina de Cr_2O_3 (CP4, CP5 e CP6)	60
Tabela 26: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs UBTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Al_2O_3	62
Tabela 27: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs BTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Al_2O_3	63
Tabela 28: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs SC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Al_2O_3	65

Tabela 29: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs UBTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de MgO.....	67
Tabela 30: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs BTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de MgO.....	68
Tabela 31: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs SC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de MgO.....	70
Tabela 32: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs UBTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	72
Tabela 33: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs BTC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	73
Tabela 34: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da Ruptura dos CPs SC, após Choque Térmico e suas Respectivas Resistências à Flexão com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	75
Tabela 35: Análises das Resitências à Flexão dos Diferentes CPs após Dano por Choque Térmico.....	77
Tabela 36: Porosidade Aparente dos CPs analisados	101
Tabela 37: Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs e suas respectivas Resistências à Flexão com o Pó resultante da Pirólise e Oxidação da Resina de Al ₂ O ₃ inserido posteriormente no Agregado do Concreto SC.....	103

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Espectroscopia na Região do Infravermelho para as Resinas Analisadas.....	44
Gráfico 2: Difratoograma de Raios X das Resinas Calcinadas a 1000°C	47
Gráfico 3: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos UBTC com e sem a Resina de Al ₂ O ₃	50
Gráfico 4: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos BTC com e sem a Resina de Al ₂ O ₃	52
Gráfico 5: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos SC com e sem a Resina de Al ₂ O ₃	53
Gráfico 6: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos UBTC com e sem a Resina de MgO	56
Gráfico 7: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos BTC com e sem a Resina de MgO.....	57
Gráfico 8: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos SC com e sem a Resina de MgO	57
Gráfico 9: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos UBTC com e sem a Resina de Cr ₂ O ₃	58
Gráfico 10: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos BTC com e sem a Resina de Cr ₂ O ₃	59
Gráfico 11: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para Concretos SC com e sem a Resina de Cr ₂ O ₃	60
Gráfico 12: Comparação das Resistências à Flexão dos Três Tipos de Concretos Analisados com Diferentes Resinas.....	61
Gráfico 13: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos UBTC com e sem Resina de Al ₂ O ₃ após Choque Térmico	63
Gráfico 14: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos BTC com e sem Resina de Al ₂ O ₃ após Choque Térmico.....	63
Gráfico 15: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos SC com e sem Resina de Al ₂ O ₃ após Choque Térmico.....	64

Gráfico 16: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos UBTC com e sem Resina de MgO após Choque Térmico.....	68
Gráfico 17: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos BTC com e sem Resina de MgO após Choque Térmico	69
Gráfico 18: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos SC com e sem Resina de MgO após Choque Térmico.....	71
Gráfico 19: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos UBTC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃ após Choque Térmico	73
Gráfico 20: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos BTC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃ após Choque Térmico.....	74
Gráfico 21: Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os Concretos SC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃ após Choque Térmico	76
Gráfico 22: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de BTC com e sem Resina de Al ₂ O ₃	80
Gráfico 23: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de U BTC com e sem Resina de Al ₂ O ₃	81
Gráfico 24: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de SC com e sem Resina de Al ₂ O ₃	82
Gráfico 25: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de BTC com e sem Resina de MgO.....	84
Gráfico 26: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de UBTC com e sem Resina de MgO	84
Gráfico 27: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de SC com e sem Resina de MgO.....	84
Gráfico 28: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de BTC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	86
Gráfico 29: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de UBTC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	88
Gráfico 30: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova de SC com e sem Resina de Cr ₂ O ₃	89
Gráfico 31: Aplicação de quatro ciclos de 1500°C para Consolidação da Microestrutura	91
Gráfico 32: Dilatometria para Amostras com Resina de Al ₂ O ₃	93

Gráfico 33: Dilatometria para Amostras com Resina de Cr_2O_3	94
Gráfico 34: Dilatometria para Amostras com Resina de MgO	95
Gráfico 35: Dilatometria para Amostras Sem Resina	96
Gráfico 36: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras de BTC moldadas com as diferentes Resinas.....	97
Gráfico 37: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras de UBTC moldadas com as diferentes Resinas	99
Gráfico 38: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras de SC moldadas com as diferentes Resinas.....	99
Gráfico 39: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras sem Resinas.....	100
Gráfico 40: Comparação entre os corpos-de-prova com e sem resina de Al_2O_3 e corpos-de-prova com o pó da resina calcinada e inserido posteriormente no Agregado do Concreto SC	104
Gráfico 41: Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova sem Resina e Corpos-de-Prova com o Pó Calcinado da Resina Inserido no Agregado	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Efeitos da Disponibilidade de Água, Temperatura de Cura e, no Tipo e Concentração dos Hidratos quando as fases CA, CA ₂ e C ₁₂ A ₇ reagem com água [9].....	10
Figura 2: Representação Esquemática da Instalação de Concretos Refratários: a) vibração e b) projeção	15
Figura 3: Reações presentes no Método Pechini.....	20
Figura 4: Preparação dos Concretos Refratários Conforme Distribuição da Matéria-Prima.....	25
Figura 5: Desenho Explicativo da Técnica de Excitação por Impulso em Elevadas Temperaturas	28
Figura 6: Corpos-de-Prova com e Sem Resina Após o Choque Térmico	78
Figura 7: Equipamento para Determinação do Módulo Elástico pela Técnica de Excitação por Impulso (RFDAHT 1600).....	79
Figura 8: Dilatômetro RFDA HT 1600	92
Figura 9: Microscopias dos Corpos-de-Prova Moldados com Água.....	102
Figura 10: Microscopias dos Corpos-de-Prova Moldados com Resina de Al ₂ O ₃	102
Figura 11: Microscopias apresentando Partículas de Escala Nanométrica nos Corpos-de-Prova.....	102

SÍMBOLOS E ABREVIações

BTC: Concreto com Baixo Teor de Cimento

UBTC: Concreto com Ultra Baixo Teor de Cimento

SC: Concreto sem Cimento

CAC: Cimento de Aluminato de Cálcio

CP: Corpo de prova

CA: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

CA₂: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

C₁₂A₇: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

CAH₁₀ : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

C₂AH₈: $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$

C₂A: $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$

V: Variação Volúmetrica

AH: Alumina Hidratável

q: Módulo ou Coeficiente de Distribuição

AH₃: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

C.T.: Choque Térmico

CP SC Al₂O₃ *: Corpo-de-Prova moldado com o Pó Calcinado da Resina de Al₂O₃ Inserido Posteriormente no Agregado do Concreto

1 INTRODUÇÃO

Os materiais refratários podem ser considerados como materiais compósitos para trabalhar sob altas temperaturas em ambientes onde são expostos a esforços mecânicos, choque térmico, erosão e corrosão química. Uma vez satisfazendo essas condições podemos considerá-los como os habilitadores dos setores industriais seminais como a siderurgia, a petroquímica, a indústria do vidro e do cimento. Em adição, nem mesmo a indústria eletro-eletônica moderna pode existir sem os materiais refratários que lhe habilitem produzir chips e dispositivos eletromagnéticos.

Os maiores usuários de refratários encontram-se no setor siderúrgico (cerca de 65%), seguido pelas indústrias do cimento, vidro e petroquímica [1].

Sendo assim os refratários são fabricados e comercializados com formato predefinido (tijolos ou peças especiais) ou monolíticos (concretos ou argamassas) dependendo da aplicação. Os produtos formados são processados a partir de misturas de pós cerâmicos (e.g. óxidos, não óxidos metálicos, etc) com ajustes na distribuição granulométrica a fim de controlar as propriedades como, por exemplo, densidade a verde, porosidade, resistência a corrosão, etc. As misturas para os formados, são geralmente prensadas (uniaxial ou isostaticamente) ou extrudadas e, por fim, podem ou não passar por um processo de tratamento térmico dependendo do uso. Os produtos não formados ou monolíticos (concretos, argamassas, etc) são assim nomeados por adquirirem sua forma no momento da aplicação. Assim como os formados, consistem em misturas de pós cerâmicos. No entanto, o controle da distribuição granulométrica e da morfologia das partículas é fundamental para conferir as propriedades reológicas das misturas durante a aplicação [1].

Nos últimos anos os materiais refratários monolíticos apresentaram crescente aumento na aplicação geral, devido à melhora no desempenho e redução de custos. Esse aumento de consumo está vinculado à boa relação custo/benefício, quanto à rapidez e economia de mão de obra na aplicação e conseqüentemente aumento da disponibilidade dos equipamentos industriais (operação contínua) [1].

A importância dos monolíticos se faz óbvia, uma vez que atualmente alcançam comercialização de aproximadamente 70% de todas as classes de refratários. O desempenho dos monolíticos depende de sua microestrutura, que é projetada de modo a se aproveitar com sinergia, as propriedades individuais de suas fases constituintes. Neste aspecto a matriz de um refratário monolítico determina em grande parte seu desempenho [1].

Assim neste trabalho a inclusão de fases refratárias nanométricas homogeneamente dispersas na matriz, visou melhorar as propriedades refratárias fundamentais (termomecânicas e físicas). A expectativa da utilização dos compostos nanométricos eleitos para estudo nesta Tese, baseou-se na hipótese de que seu desenvolvimento in situ na matriz de concretos BTC, UBTC e SC, a partir de resinas do tipo Pechini, contendo cátions de Alumínio (Al^{+3}), Magnésio (Mg^{+2}), e Cromo (Cr^{+3}), traria após pirolise da resina e subsequente oxidação durante a queima do concreto, as nanopartículas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 , se formariam de modo nascente e portanto altamente reativas na matriz, propiciando novas fases com os constituintes e/ou aumento de densificação. Esta hipótese foi comprovada na prática como será mostrado nas páginas que seguem.

Objetivos

A presente pesquisa teve como objetivos:

a) Estudar a viabilidade da introdução em concretos refratários BTC, UBTC e SC de resinas poliméricas aquosas, produzidas pelo Método Pechini, como veículo líquido precursor dos óxidos Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 , a serem gerados in situ na forma nanométrica, após pirólise e cristalização dos óxidos gerados por essas resinas poliméricas.

b) Uma vez que essas resinas são aquosas, objetivou-se também suas adições com a função de líquido de amassamento para diversos concretos refratários avançados (BC, UBTC e SC).

c) Investigar os efeitos nas propriedades termomecânicas fundamentais, causados pelas nanopartículas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 produzidas in situ na matriz de diversos concretos refratários avançados (BC, UBTC e SC).

Relevância e Contribuição

Em geral, as pesquisas na área de cerâmicas refratárias, relatam efeitos em compósitos cerâmicos, através da adição de pós nanométricos previamente preparados. Devido às fortes forças de superfície dentro desses pós, a possibilidade de aglomeração leva à perda do seu potencial dentro da constituição do compósito. Neste estudo, o pó nanométrico, foi desenvolvido in situ proveniente de precursor em estado líquido. Com isso visou-se evitar a formação de aglomerados, propiciando maior homogeneidade da sua distribuição, aumentando assim a eficiência do pó nanométrico, que por ser gerado in situ em estado nascente, apresenta reatividade superior ao pó previamente preparado.

Os compósitos de interesse nesta Tese são os concretos refratários avançados dos tipos; Baixo Teor de Cimento (BTC), Ultra Baixo Teor de Cimento (UBTC) e Sem Cimento (SC).

Para produzir óxidos alvo, resinas poliméricas derivadas do Método Pechini, foram produzidas contendo os cátions Al^{+3} , Mg^{+2} e Cr^{+3} na cadeia

polimérica. Assim, a resina terá duas funções, a primeira como água de amassamento dos concretos refratários e a segunda como veículo de formação do óxido na forma de pó nanométrico.

A proposta desta Tese se reveste de uma contribuição inédita, pois até onde pode-se pesquisar não existem relatos de estudos similares na literatura. Isto é, gerar *in situ* o pó nanométrico do óxido objetivado e não sua adição já pronta como comumente é feita.

Vale notar que a inclusão de sílica coloidal ou alumina coloidal comumente reportada na literatura como adição nanométrica, não gera os respectivos óxidos *in situ*, mas por serem dispersões aquosas de partículas de óxidos já formados, são distintos dos polímeros, uma vez que apenas perdem água se transformando em pó.

Em vista do caráter inédito, é nossa intenção a solicitação de uma patente de modelo de utilidade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Concretos Refratários Tradicionais

Por definição um concreto pode ser entendido como um material compósito obtido pela união de duas fases sólidas. Uma delas, dita matriz, composta por um agente hidráulico e agregados médios e finos (1 - 500 μ m), na qual estão ancorados agregados maiores (500 – 10.000 μ m), formando a segunda fase. Geralmente minerais submicrométricos (0,1-1,0 μ m) e adições químicas, também estão presentes nos concretos refratários chamados de avançados [2].

Na fronteira de união das duas fases há a ocorrência de uma terceira fase, conhecida como zona de transição matriz-agregado cujas características são determinantes nas propriedades mecânica dos concretos. E por último, uma quarta fase ocorre, relacionado ao volume de concreto, denominada concentração de vazios ou poros que podem ser introduzidos de forma propositada (aditivos aeradores), ou em função do mau adensamento mecânico e/ou ineficiência do empacotamento das partículas constituintes do concreto [2].

O estudo do que acontece com o ligante hidráulico quando combinado com a água é bastante interessante e importante. Ele deve sofrer mudanças desde um pó fino a uma mistura plástica denominada pasta até uma massa endurecida. A reação química resultante da mistura do cimento com a água é chamada de hidratação. Na combinação de cimento e água, cada partícula de cimento é cercada por água. Nesse estágio o material é conhecido como concreto fresco [3]. Em um concreto fresco as reações de hidratação são iniciadas rapidamente, porém sofrem um processo de incubação, caracterizado por um equilíbrio de caráter metaestável, uma vez que envolve a formação e dissolução de embriões das fases hidratadas finais [4].

Após o período de incubação ocorre o enrijecimento progressivo da massa, evidenciado pelo aumento da viscosidade da pasta, e aumento da temperatura da mistura. Estes processos são devidos à nucleação e crescimento dos primeiros cristais estáveis dos produtos de hidratação do

cimento, por crescimento supercrítico dos embriões inicialmente metaestáveis. Esta etapa é chamada de “pega” de um concreto refratário tradicional [5].

A partir do início da pega, a mistura torna-se menos trabalhável, aumentando consideravelmente em coesão e resistência. Ao ocorrer o “fim de pega”, o concreto passa a ser uma massa rígida não mais aceitando deformações plásticas, sendo denominado concreto endurecido [6]

O concreto endurecido e moldado passa por um processo de maturação conhecido como “cura”. Esta etapa é lenta, uma vez que é controlada pela cinética global de hidratação das fases de atividade hidráulica relevante para resistência mecânica final.

2.2 Concretos Refratários

O concreto refratário é um produto refratário monolítico (sem queima prévia) de pega hidráulica. Consiste na mistura de um ou mais agregados refratários de granulometrias adequadas com um ligante refratário, como o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e/ou alumina hidratável. Podem conter ainda aditivos e componentes não cerâmicos [6]. Visando aumentar a produtividade observa-se uma necessidade das indústrias em utilizar materiais refratários como revestimentos de maior qualidade e grande versatilidade que sejam mais resistentes aos ambientes aos quais estão submetidos e de rápida instalação. A matéria-prima utilizada para concretos refratários pode ser moldada mais rapidamente e sinterizada durante o uso (maturação), possibilitando baixo custo de instalação, a produção em tamanhos variados e com formatos complexos. Por estes motivos, tem-se observado o crescimento na utilização de materiais monolíticos como os concretos refratários [3].

Dentro desse contexto, o concreto refratário possui grande potencialidade para atender às exigências de setores como químico, petroquímicos, siderúrgico, metalúrgico, na produção de cimento e de vidro, dentre outros. Várias são as aplicações que podem ser mencionadas para o concreto refratário, como revestimento de fornos metalúrgicos, em vasos e

duetos de calcinadores, usinas nucleares, altos fornos, fornos rotativos e ambientes expostos à alta temperatura [3].

2.2.1 Materiais Utilizados para Produção de Concretos Refratários

Os materiais utilizados na produção de uma mistura com propriedades refratárias devem apresentar resistência mecânica a altas temperaturas e características refratárias, visto que esses materiais irão exercer grande influência sobre o desempenho da estrutura e irão atuar em conjunto para garantir que o concreto seja capaz de trabalhar em alta temperatura sob condições adversas de serviço (esforço mecânico, ataque químico, abrasão etc). Essas características devem atender a valores específicos padronizados por instituições como o American Concrete Institute (ACI) e a ASTM nos Estados Unidos. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) determina as características gerais, especificações e métodos de ensaio para materiais refratários [7].

A microestrutura de um concreto refratário é bastante complexa. Entretanto, pode ser considerada como um conjunto de agregados refratários e uma matriz constituída de grãos ainda menores e de cimento. O cimento refratário normalmente utilizado é o cimento aluminoso ou de aluminato de cálcio e em conjunto, adiciona-se água em função da quantidade em peso do agente ligante. Existe também um ligante hidráulico isento de CaO, bastante utilizado nos concretos avançados. Tal ligante é constituído de alumina ρ , que é um tipo de alumina de transição, produzida pelo aquecimento em torno de 600°C de maneira rápida e sob vácuo. Esta alumina é comercialmente conhecida como Alumina Hidratável apresentando atividade hidráulica como a dos cimentos. Faz-se necessário destacar que, durante a seleção dos materiais a serem utilizados para a produção de um concreto refratário, devem ser analisadas as compatibilidades química e física destes materiais entre si e com a substância que estará em contato direto com o concreto [7].

São apresentados os principais materiais que constituem um concreto refratário.

Agente Ligante

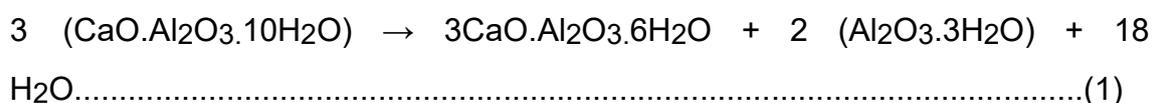
Como principais agentes ligantes nos refratários monolíticos, têm-se os hidráulicos destacando-se o cimento de aluminato de cálcio, o cimento de aluminato de bário e a alumina hidratável.

Cimento de Aluminato de Cálcio

Os cimentos de aluminato de cálcio constituem os agentes ligantes mais empregados em monolíticos refratários, devido a sua grande disponibilidade e custo compatível, ao conjunto satisfatório de propriedades refratárias (termo/mecânicas/químicas), quando devidamente dosados [7].

O cimento de aluminato de cálcio (CAC), pode ser produzido por sinterização reativa ($T < 1450^{\circ}\text{C}$) ou pela fusão de misturas ($T = 1400\text{-}1500^{\circ}\text{C}$) de calcário de elevada pureza (98% em peso de CaCO_3) e bauxita ou outra fonte de óxido de alumínio, como alumina calcinada. Para uso refratário deve apresentar ainda óxido férrico e ferroso (entre 1.0-1.5%), sílica (<5%) e pequenas quantidades de TiO_2 , MgO e álcalis [7]. Os cimentos comerciais são formados por três fases cristalinas que são responsáveis pela pega hidráulica: CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) entre 40% e 70%, a fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) em torno de 25% estas duas de elevado ponto de fusão $>1700^{\circ}\text{C}$, e por último a fase C_{12}A_7 , constituindo de 1 a 10%. Essa última fase se hidrata muito rapidamente, sendo responsável pelo “flash setting”, apresentando, porém, baixa temperatura de fusão ($<1300^{\circ}\text{C}$). A fase CA possui hidratação lenta desenvolvendo elevada resistência mecânica final. A fase CA_2 tem elevado teor de alumina e hidratação mais lenta além de menor resistência mecânica final. O processo de hidratação do aluminato de cálcio é bastante complexo, sendo determinado pela quantidade da água de amassamento, sua temperatura e manutenção de alta umidade relativa durante a cura. Nesse aspecto, para temperatura de água de amassamento e cura abaixo de 16°C ocorre a formação do hidrato hexagonal CAH_{10} ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), enquanto que, na faixa de temperatura

$20^{\circ}\text{C} < T < 25^{\circ}\text{C}$ ocorre a formação do hidrato hexagonal C_2AH_8 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Estas fases se convertem (por perda de água de hidratação) em temperatura acima de 35°C , no hidrato cúbico C_3AH_6 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e também do gel de alumina (AH_3). Os hidratos CAH_{10} e C_2AH_8 são, portanto instáveis quimicamente em temperaturas acima de 30°C , ambos se convertem no produto mais estável C_3AH_6 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), o gel de alumina se mantém estável na faixa de 400°C até 700°C . A reação conhecida por conversão, ocorre com a mudança dos hidratos de forma cristalina hexagonal para a forma cúbica (NEVILLE, 1997). A reação 1 é descrita abaixo:



Vale salientar que, para a reação de conversão ocorrer deve haver a presença de água em excesso. A quantidade de água que reage com o cimento é superior a 50% em peso da quantidade de cimento. Esse valor, por sua vez, é duas vezes superior à quantidade de água necessária para o processo de hidratação do cimento Portland. Por outro lado, em misturas contendo cimento de aluminato de cálcio, o processo de hidratação ocorre com uma velocidade maior que a velocidade de hidratação no cimento Portland [7]. Como consequência, o cimento de aluminato de cálcio desenvolve 80% da sua resistência mecânica final em 24 horas, ao contrário do cimento Portland que desenvolve 80% de sua resistência mecânica final em 28 dias. Daí o uso dos CAC's originalmente como cimentos para reparo rápido em épocas de guerras [8].

O composto CAH_{10} é menos denso que o C_3AH_6 , sendo esse o motivo da reação de conversão provocar um aumento na porosidade da pasta do concreto e consequentemente diminuição da resistência mecânica do mesmo. Entretanto, em altas temperaturas, acima de 1000°C , independente do produto de hidratação, a sua decomposição leva à formação de C_2A ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Ao mesmo tempo ocorre aumento de resistência mecânica devido a pega cerâmica por reação entre o cimento e os agregados finos [2].

A Figura 1 ilustra esquematicamente como ocorre ao longo do tempo, o processo de hidratação das fases CA, CA₂ e C₁₂A₇, em função da disponibilidade de água, temperatura de amassamento e cura.

Temperatura	Produto de Hidratação
< 21°C	CAH ₁₀ , + gel aluminoso
21-35°C	C ₂ AH ₈ , + gel aluminoso + AH ₃ cristalino
>35°C	C ₃ AH ₆ + AH ₃ cristalino

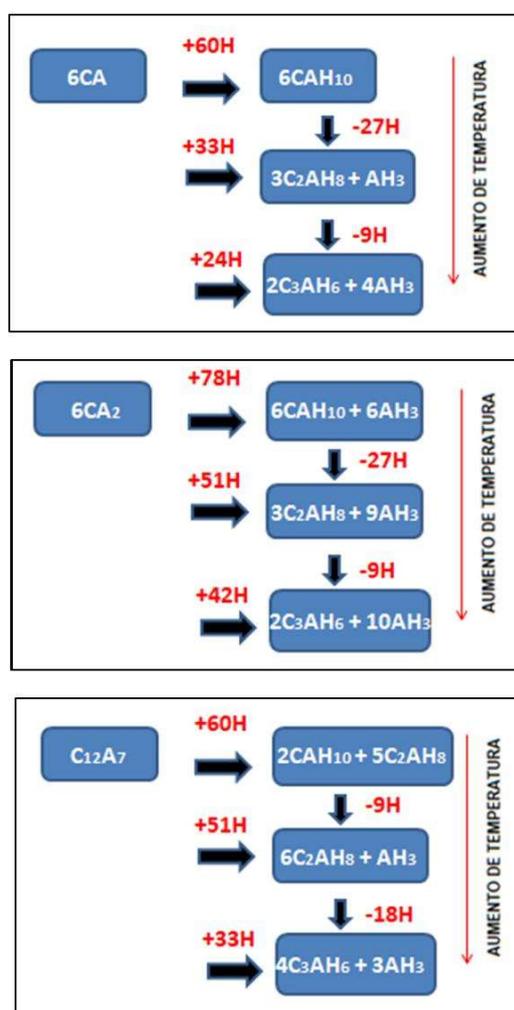
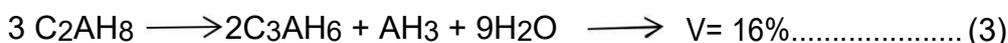


Figura 1 - Efeitos da disponibilidade de água, temperatura de cura e, no tipo e concentração dos hidratos quando as fases CA, CA₂ e C₁₂A₇ reagem com água [9].

As reações típicas de conversão para $T > 35^\circ\text{C}$ e suas variações volumétricas são representadas nas reações 2,3 e 4 abaixo:



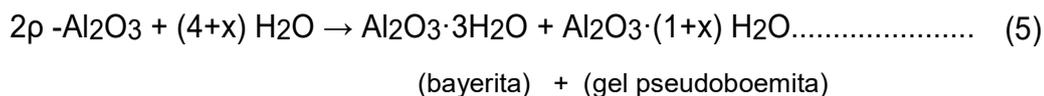
Os concretos refratários convencionais que utilizam cimento de aluminato de cálcio (13 a 25%) apresentam uma baixa resistência mecânica na faixa intermediária de temperatura, pois a decomposição (perda de água) das fases hidratadas ocorre na faixa de 300 a 600°C. O cimento de aluminato de cálcio, dependendo da sua qualidade e teor de Al_2O_3 , quando submetido a temperaturas geralmente acima de 1300°C, pode reagir com componentes mesmo que minoritários dos agregados (principalmente SiO_2 , Fe_2O_3), formando uma fase líquida, que causa perda considerável de resistência mecânica à quente. Esse fato veio a se tornar um dos motivos da dificuldade inicial do seu uso em temperaturas superiores a 1400°C, o que levou ao desenvolvimento dos concretos refratários avançados. Assim, um aumento significativo no desempenho de concretos refratários tem sido obtido através da redução do teor de CAC (1,5 a 6%) ou até mesmo a ausência de cimento presente na matriz, diminuindo a quantidade de fase líquida. Por isso, esses concretos apresentam resistência à fluência e à corrosão similares aos refratários formados de mesma classe. Em consequência grande parte dos concretos refratários produzidos atualmente possui reduzido teor de cimento, em torno de 1 e 6% em peso [2].

Alumina Hidratável

Na busca por concretos sem cimento para aplicações mais exigentes, concretos refratários sem cimento (SC), foram desenvolvidos utilizando-se de alumina hidratável como agente ligante [7].

Alumina hidratável é composta basicamente de ρ -alumina que entre todos os tipos de alumina, é a que apresenta o menor grau de cristalinidade.

Seu padrão de difração de Raios X mostra uma banda larga mais ou menos na distância interplanar $d=1,40$ A. A alumina hidratável é produzida a partir da calcinação rápida e sob vácuo, da gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), comumente chamada de bayerita. A alumina hidratável apresenta ainda uma elevada área superficial ($\sim 200\text{m}^2/\text{g}$). O seu uso como ligante de concretos refratários funciona como mostrado na reação 5 de hidratação abaixo:



A alumina ρ reage com a água em diferentes condições de hidratação, formando hidróxidos de alumina de fases tri-hidratadas como a bayerita. A alumina hidratável é um ligante hidráulico desenvolvido para os concretos chamados sem cimento substituindo o cimento de aluminato de cálcio (CAC). Ela é aplicada com o objetivo de reduzir a formação de fases de baixo ponto de fusão, melhorando consequentemente as propriedades termomecânicas dos concretos refratários [7].

A vantagem de usar a alumina hidratável como ligante é que ela não precisa de água adicional ou de elevada umidade relativa ambiente durante a cura, para hidratação de fases. A hidratação dessa alumina forma uma espessa camada de gel de pseudoboemita em volta dos agregados no decorrer da reação de hidratação. Parte deste gel é então transformado em bohemita ($1\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bayetira cristalina ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). No concreto esta reação é muito sensível à temperatura de cura, sendo ativada a partir de temperaturas acima de 30°C . Deve-se tomar cuidado com a secagem e colocação em serviço de concretos refratários ligados com alumina hidratável, pois o gel formado desenvolve uma película impermeável dificultando a saída de água, podendo levar a explosões. A reação ocorre para facilitar a difusão da água através do gel até o interior das partículas, sendo que o processo de cura precisa ser realizado em ambiente insaturado a fim de facilitar a secagem da água presente no gel. A interligação, em forma de estrutura alveolar, entre a bayerita e o gel amorfo dá resistência a verde ao concreto refratário, aumentando a refratariedade da sua matriz após a queima, pois o produto final da sua transformação é $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

Agregados

A escolha dos diversos tipos de agregados é baseada nas propriedades que eles apresentam, como; composição químico/mineralógica, coeficiente de expansão térmica, ponto de fusão, condutividade térmica, etc. Os agregados utilizados cobrem uma ampla gama de materiais desde os silico-aluminosos e aluminosos até os de alta alumina à base de coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Outros agregados utilizados são: cromita, sínter de magnésia (MgO), doloma (CaO+MgO), carbetto de silício (SiC), espinélio (MgAl_2O_4) e forsterita (Mg_2SiO_4) [7].

Abaixo se encontram os fatores principais que devem ser considerados na escolha dos agregados para a produção de um concreto refratário:

- alterações na composição química e na estrutura física que ocorrem em elevadas temperaturas;
- alterações volumétricas devido à retração e expansão;
- rugosidade da Superfície
- capacidade do agregado em formar ligações de caráter cerâmico tanto com aglomerantes hidráulicos como não hidráulicos, em temperaturas maiores que 1000°C .
- distribuição granulométrica adequada para a aplicação do concreto. A distribuição granulométrica irá influenciar a quantidade de água a ser utilizada no concreto sua porosidade final e variação dimensional. Em geral um concreto refratário deve utilizar agregados de elevado grau de densificação (porosidade aparente $< 4\%$) [6].

Aditivos químicos

Esses aditivos têm por finalidade controlar as propriedades reológicas e de pega, participando também no desenvolvimento funcional da microestrutura. Eles atuam como aceleradores de pega, agentes defloculantes e plastificantes

[2]. Dentre os aditivos aceleradores (bases) tem-se o carbonato de lítio Li_2CO_3 , e o hidróxido de Cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dentre os retardadores(ácidos) temos ácido cítrico, ácido tartárico e ácido glucônico. Dentre os defloculantes tem-se os polifosfatos de sódio (tripoli e hexa), os naftalenos sulfonatos de sódio, os policarboxilatos (Castment FS10 e FS20) e os poliacrilatos de sódio e amônio.

2.2.2 Produção de Concretos Refratários

O concreto refratário é fornecido na forma de materiais particulados constituintes pré-misturados, que no local de trabalho sofrem apenas adição de água ou outro líquido (sílica coloidal ou resina líquida).

Diferentemente do concreto convencional, o concreto refratário apresenta as seguintes etapas de produção: dosagem, mistura, moldagem, aplicação, cura, secagem e sinterização. A quantidade de água de amassamento deve ser rigorosamente observada, pois seu excesso causa porosidade afetando negativamente as propriedades mecânicas. O processo de cura deve ocorrer sob controle de temperatura e umidade relativa. A secagem tem como objetivo remover a água mecanicamente adsorvida, cujo excesso é prejudicial ao concreto. Por sua vez, o processo de sinterização tem por finalidade maturar o material, formar fases estáveis e densificar a microestrutura. A dosagem de concreto refratário tem como objetivo fornecer uma mistura compatível e economicamente viável, combinando-se os materiais necessários para a produção de um concreto que atenda aos requisitos de desempenhos exigidos [8].

A quantidade de água presente influencia a trabalhabilidade do concreto fresco assim como as propriedades mecânicas finais e a retração volumétrica. O teor da mesma varia de acordo com o teor de CAC, tipo de

granulometria do agregado e devem obedecer as recomendações fornecidas pelo fabricante do produto [7]. Teoricamente, a quantidade de água necessária para hidratar um CAC a 23°C está em torno de 23% da sua massa. Vale notar, que no preparo de um concreto refratário, a água deve ser sempre potável, para se evitar instabilidade na pega e no tipo de produto de hidratação.

2.2.3 Metodologia de Instalação do Concreto Refratário

Após a mistura, realiza-se a moldagem dos concretos refratários de acordo com o tipo de aplicação. Existem alguns métodos para a instalação de um concreto refratário. São eles:

- Vibrado (Casting)
- Projetável (Shotcreting/Gunning)
- Bombeado (Pumping)
- Auto-escoantes (Self-flowing /Self-compacting)
- Socáveis (Dry packing)

Os métodos mais utilizados são vibração e projeção [7]. A figura 2 abaixo ajuda a ilustrar o processo.

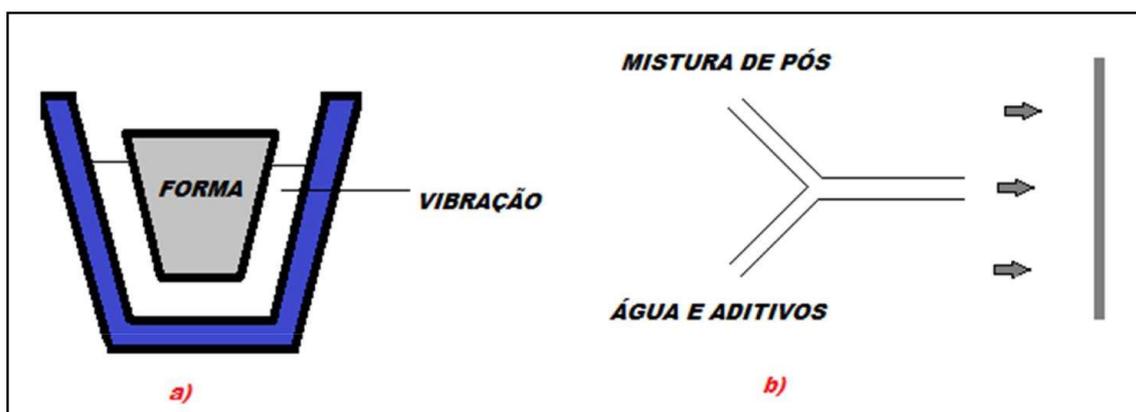


Figura 2- Representação Esquemática da Instalação de Concretos Refratários: a) vibração e b) projeção (Fonte: próprio autor)

Cura de um Concreto Refratário

Alguns fatores como a qualidade da água, bem como a temperatura, umidade e métodos empregados na mistura exercem grande impacto no processo de cura de um concreto refratário ou qualquer estrutura monolítica [9]. O processo de cura quando realizado de forma adequada é essencial para que o concreto possa desenvolver suas propriedades desejáveis e reduzir a retração por secagem. Por se tratar de um processo exotérmico, ocorre um aumento da temperatura durante o endurecimento do concreto. Dessa forma, a superfície do concreto deve ser mantida úmida, garantindo ao cimento água suficiente para uma hidratação satisfatória, uma vez que o aumento de temperatura causa evaporação [7].

A realização de cura em temperaturas inferiores a 20°C é um dos fatores que provocam a ocorrência de explosões devido à baixa permeabilidade dos concretos, resultante da formação de fases com elevada quantidade de água de hidratação (CAH_{10} , C_2AH_8) e do gel de alumina. Isso não se deve simplesmente a dificuldade de saída de vapor de água da estrutura interna do concreto, como também a ocorrência de hidratação do gel (AH_3) com esse vapor, que veda ainda mais a saída de água. Taxas de aquecimento mais elevadas na superfície, aliadas à diminuição brusca da condutividade térmica dos concretos na faixa de 60 a 90°C, aumentam também a pressão de vapor da água levando a explosões. Para diminuir as chances de explosão a temperatura de cura exerce papel fundamental sendo essencial que fique entre 23 e 26°C [10].

Secagem e Sinterização

A secagem pode ser considerada com um dos processos mais complexos, pois envolve gastos energéticos, tempo de parada de equipamentos e caso sua execução não seja realizada de forma adequada pode acarretar graves acidentes e explosões [10].

É no processo de secagem que a água de hidratação em excesso do material, é extraída da forma mais rápida e com menor gasto de energia possível. A secagem de um concreto refratário engloba três etapas:

aquecimento que ocorre entre a temperatura ambiente até cerca de 100°C, onde ocorre a evaporação da água livre. No estágio subsequente ocorre a formação de vapor influenciada pelo aumento de temperatura e no estágio final verifica-se em sistemas contendo CAC, ocorre a decomposição da água combinada na forma de hidratos tais como C_3AH_6 e AH_3 .

A presença de água livre e a baixa permeabilidade da maioria dos concretos refratários faz com que a taxa de calor durante o primeiro ciclo de aquecimento após a secagem do concreto seja baixa o suficiente para evitar que o material desenvolva fissuras [7]. Os processos lentos de secagem têm como principal objetivo evitar danos e tendências à explosão do concreto durante a fase inicial de aquecimento, provocados pelas rupturas das ligações hidráulicas do material. Por este motivo, são necessários longos ciclos de secagem que interferem na retomada de produção nas indústrias. Por isso, a colocação em serviço de um revestimento feito com concreto refratário tradicional ou avançado, deve seguir taxas controladas de elevação da temperatura, mesmo que artifícios para aumentar a permeabilidade sejam utilizados como, por exemplo, a inclusão de fibras poliméricas [10].

Após o processo de secagem ser encerrado, os concretos refratários são sinterizados. Essa etapa é fundamental no processo de maturação durante serviço, uma vez que ocorre a substituições das ligações hidráulicas por ligações cerâmicas. O objetivo da sinterização é aglomerar partículas formando uma massa coesa, promovendo alterações como redução da área específica total, redução do volume aparente total e aumento da resistência mecânica. A temperatura de sinterização varia de acordo com o tipo de aglomerante e agregados utilizados para produção do concreto [2].

2.3 Concretos Refratários Sem Cimento (SC), Baixo Teor de Cimento (BTC) e com Ultra Baixo Teor de Cimento (UBTC)

Concretos refratários são classificados segundo a American Society for Testing and Materials C401-91 de acordo com o teor de CaO (sendo considerado o tipo Convencional com teor de CaO maior que 2,5%; O tipo com

baixo cimento (BTC) com teores de CaO entre 1% e 2,5%. O tipo ultra baixo teor de cimento (UBTC) com teores de CaO entre 1,0% e 0,2%, e do tipo sem cimento (SC) com teores de CaO abaixo de 0,5% [11].

Entretanto, nos últimos anos os concretos refratários têm sido objeto de estudos de modo que, atualmente, apresentem além dos diferentes teores de cimento de aluminato de cálcio, diversos aditivos orgânicos e inorgânicos (defloculantes, aceleradores e retardadores de pega, etc.), metais em baixa granulometria (alumínio, silício) com finalidade de proteção contra oxidação, “agulhas” de aço inox para aumentar a resistência ao dano por choque térmico/impacto e, adição de fibras poliméricas com alta razão de aspecto para gênese de poros abertos durante a etapa de aquecimento resultando em aumento na taxa de remoção de água de hidratação [9].

Nesse trabalho, como já mencionado, visa-se a incorporação de uma resina polimérica na estrutura e após o processo de pirólise da mesma, ocorrerá a transformação em nanopartículas de variados óxidos de elevada refratariedade e estabilidade químico/termodinâmica, conferindo uma maior resistência mecânica, bem como uma elevada resistência ao choque térmico. Embora não tenha sido investigado, espera-se também que o desenvolvimento de nanopartículas in situ leve a uma maior resistência à corrosão.

Todas essas adições na formulação dos concretos refratários buscam atender a melhoria no desempenho e às solicitações cada vez mais específicas da realidade industrial.

2.4 Materiais Cerâmicos Nanoestruturados

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de cristalito da ordem de nanômetros (10^{-9} m). Um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1-10nm [12].

O estudo de técnicas de obtenção e de caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e de desenvolvimento tecnológico, motivado pelas possibilidades de melhorias de diversas propriedades, mecânicas, ópticas, magnéticas e eletrônicas, que estes materiais podem apresentar em comparação aos materiais convencionais.

Diversas técnicas incluindo precursores na fase sólida, líquida, vapor e plasma têm sido utilizados na síntese de nanopartículas. Destacam-se nessa área as técnicas Sol-Gel, Combustão e o Método Pechini [12].

2.5 Método Pechini para a produção de Nanopartículas

O Método Pechini, também conhecido como Método dos precursores Poliméricos, foi patenteado por Maggio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente, a utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese em baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de nanopartículas. Porém pode apresentar algumas desvantagens, como alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. Em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam sendo distribuídos homogeneamente [13].

A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em água deionizada em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60°C a 70°C. Em seguida adiciona-se o ácido (cítrico, por exemplo), para que se forma o citrato metálico, e o poliálcool (como etilenoglicol), observando-se as proporções molares corretas. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85°C e 110°C, permanecendo nessa temperatura por cerca de duas horas, para completa reação. A solução resultante deve ser seca em estufa e depois calcinada, para total remoção da água e dos materiais

orgânicos. Na produção de nanopartículas, a espuma resultante da calcinação, conhecida como “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂ é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas [13].

As amostras resultantes podem ser submetidas às mais diversas análises para confirmação da estrutura cristalina e da superfície nanométrica, tais como Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. O método desenvolvido por Pechini é hoje uma das mais viáveis e bem sucedidas técnicas utilizadas na preparação de materiais em escala nanométrica [14]. A figura 3 abaixo ilustra as reações presentes.

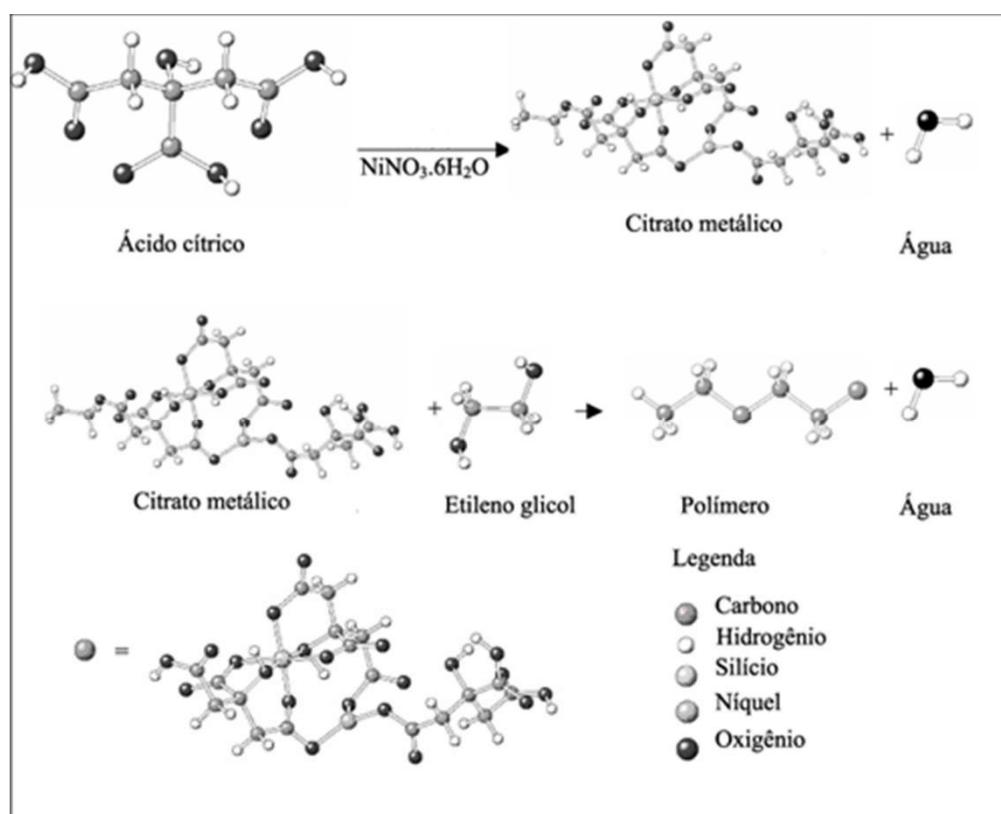


Figura 3 – Reações presentes no Método Pechini [13]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Para preparação das resinas poliméricas desta tese, os reagentes utilizados foram (tabela 1) abaixo:

Tabela 1 – Reagentes utilizados na preparação das Resinas (*Dados Fornecidos pela Empresa Fornecedora)

Reagente	*Fórmula Molecular	*Empresa Fornecedora	*Peso Molecular (g.Mol ⁻¹)
Ácido Cítrico Monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	Synth	210,14
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth	62,07
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Vetec	256,41
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Vetec	375.13
Nitrato de Cromo (III) Nonahidratado	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Vetec	400,20
Hidróxido de Amônio PA	NH ₄ OH	Synth	35,04

Para preparação dos concretos refratários os materiais utilizados encontram-se na tabela 2 na página seguinte:

Tabela 2 – Materiais utilizados na preparação dos Concretos Refratários(*Dados Fornecidos pela Empresa Fornecedora)

Material	*Tamanho de Grão limitante (mm)	Empresa Fornecedora
Óxido de Alumínio Branco 4/10	2,00	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 10/20	0,850	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 20/40	0,425	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 70/140	0,160	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco TPF-II	0,210	Saint Gobain
Alumina Calcinada CT-3000	-	Saint Gobain
Aluminato de Cálcio-Secar 71	-	Saint Gobain
Microsílica 971-U	-	Elkem
Alumina Hidratada	-	Raw Material
Tripolifosfato de Sódio	-	Synth
Poliacrilato de Amônio (Dispersal 130) Densidade = 1,35g/ml	-	Lubrizol

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para produção das resinas, bem como dos concretos refratários e seus respectivos ensaios e análises encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos Utilizados na preparação/análise de Resinas e Concretos

Equipamento	Empresa Fornecedora
Agitador Magnético com controle de Temperatura	Gehaka
pHmetro	Gehaka
Termômetro (Escala Interna)	Instrutherm

Argamassadeira Mecânica-Elétrica	Viatest
Mesa Agitadora	Tecnal
Moldes para Concretos	-
Equipamento de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente	Isoheat
Dilatômetro	IMCE
Viscosímetro	BrookField
Equipamento de Excitação por Impulso a Elevadas Temperaturas (Medição do Módulo de Elasticidade)	IMCE
Porosímetro por Injeção de Mercúrio	Gemini Micromeritics
Difratômetro de Raios X	Shimadzu
Espectrofotômetro de Infravermelho	Shimadzu
Microscópio Eletrônico de Varredura	FEI

Tabela 34 – Equipamentos Utilizados na preparação/análise de Resinas e Concretos

Material	*Tamanho de Grão limitante (mm)	Empresa Fornecedora
Óxido de Alumínio Branco 4/10	2,00	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 10/20	0,850	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 20/40	0,425	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco 70/140	0,160	Saint Gobain
Óxido de Alumínio Branco TPF-II	0,210	Saint Gobain
Alumina Calcinação CT-3000	-	Saint Gobain
Aluminato de Cálcio-Secar 71	-	Saint Gobain
Microsílica 971-U	-	Elkem
Alumina Hidratada	-	Raw Material
Tripolifosfato de Sódio	-	Synth
Poliacrilato de Amônio (Dispersal 130) Densidade = 1,35g/ml	-	Lubrizol

3.3 Preparação das Resinas

A metodologia aplicada para preparação das resinas consiste em seguir o modelo proposto pelo Método Pechini [13]. Na preparação de todas as resinas precursoras das nanopartículas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 seguiu-se o mesmo procedimento, ou seja, adição lenta de ácido cítrico já em solução ao nitrato metálico correspondente de interesse. A solução resultante fica sob agitação por uma hora e temperatura controlada de 70°C . Após esse tempo adiciona-se o etileno glicol e a solução permanece ainda sob nova agitação a uma temperatura de 90°C por duas horas.

Todas as resinas depois de preparadas servirão como água de amassamento dos concretos refratários.

Conforme a metodologia empregada na produção de resinas pelo Método Pechini, deve-se manter a proporção em peso de ácido cítrico e etilenoglicol em 3:2, bem como a proporção molar entre ácido cítrico e os sais de metais presentes em 3:1. A figura 4 com o fluxograma demonstra o processo citado.



Figura 4 – Fluxograma da Aplicação do Método Pechini

3.3.1 Resina de Magnésio

Em 800 mL de água foram adicionadas (sob agitação) 250,30 gramas de ácido cítrico. Após completa dissolução, adiciona-se lentamente 102,40 gramas de nitrato de magnésio hexahidratado. A solução deve permanecer algumas horas sob agitação até a completa dissolução do nitrato de magnésio hexahidratado. A seguir a solução é aquecida a 70°C e permanece por uma hora nessa temperatura. Após esse tempo, adiciona-se 48,6 mL de etilenoglicol e a solução é aquecida a 90°C, permanecendo nessa temperatura por duas horas.

O pH final da resina foi medido e apresentou um valor igual a 2,2.

3.3.2 Resina de Alumínio

Em 800 mL de água foram adicionadas (sob agitação) 250,30 gramas de ácido cítrico. Após completa dissolução, adiciona-se lentamente 150,10 gramas de nitrato de alumínio. A solução deve permanecer algumas horas sob agitação até completa dissolução do nitrato de alumínio. A seguir a solução é aquecida a 70°C e permanece por uma hora nessa temperatura. Após esse tempo adiciona-se 49,6 mL de etilenoglicol e a solução é aquecida a 90°C, permanecendo nessa temperatura por duas horas.

O pH final da resina foi medido e apresentou um valor final de 2,4.

3.3.3 Resina de Cromo

Em 800 mL de água foram adicionadas (sob agitação) 250,30 gramas de ácido cítrico. Após completa dissolução, adiciona-se lentamente 160,08 gramas de nitrato de cromo (III) nonahidratado. A solução deve permanecer algumas horas sob agitação até completa dissolução do nitrato de cromo (III) nonahidratado. A seguir a solução é aquecida a 70°C e permanece por uma hora nessa temperatura. Após esse tempo adiciona-se 49,6 mL de etilenoglicol

e a solução é aquecida a 90°C, permanecendo nessa temperatura por duas horas.

O pH final da resina foi medido e apresentou um valor final de 2,6.

3.3.4 Preparação dos Concretos Refratários

A primeira etapa adotada para preparação dos concretos refratários foi determinar a proporção entre as matérias-primas. A distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas adotada pode ser apontada como a principal responsável pela grande variedade de propriedades como permeabilidade, módulo de ruptura a quente, resistência a fluência e comportamento de secagem [2].

Essa mudança, em geral é feita alterando as diversas proporções entre as diversas matérias-primas que compõe a formulação. Nas três classes mais conhecidas de concretos refratários (bombeáveis, auto-escoantes e vibráveis) essas proporções podem ser descritas simplificadamente como um balanço entre a quantidade de partículas finas, ou matriz, ($D_{p\text{médio}} < 100\mu\text{m}$) e grosseiras, ou agregados, ($D_{p\text{médio}} \geq 100\mu\text{m}$). As formulações bombeáveis possuem uma maior proporção de matriz que as auto-escoantes e vibráveis (valores típicos: 45% em volume contra 39% e 31%, respectivamente) [2].

A adequada distribuição granulométrica aliada à correta dispersão da matriz faz com que os concretos auto-escoantes possam fluir unicamente sob atuação do próprio peso. Para os vibráveis, a presença de uma maior proporção de partículas grosseiras dificulta consideravelmente o cisalhamento do material, necessitando assim de uma vibração para instalar o material. Já as formulações bombeáveis, requerem uma maior proporção de finos particulados para apresentarem características pseudoplásticas adequadas ao transporte em tubulações. A figura 5, abaixo, ajuda ilustrar a distribuição granulométrica presentes nos variados tipos de concretos refratários [2].

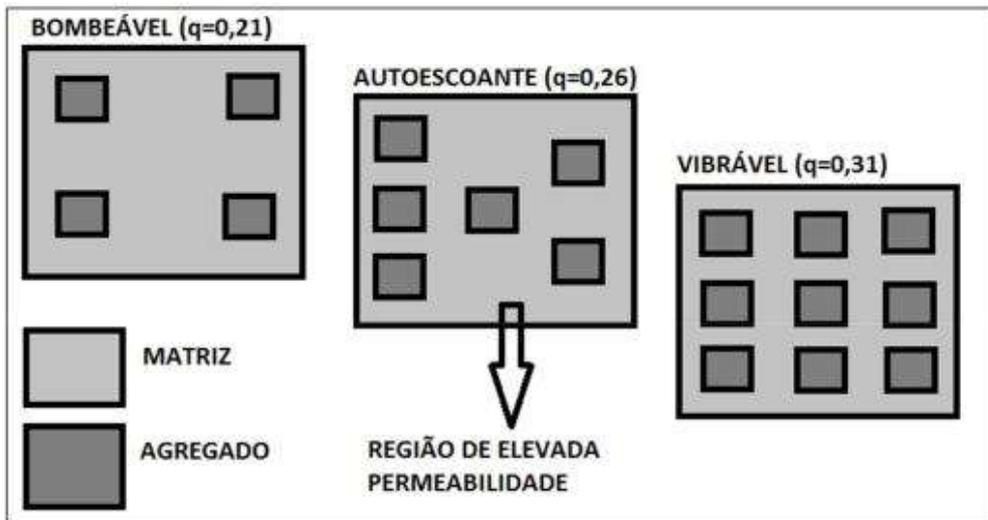


Figura 5– Preparação de Concretos Refratários conforme Distribuição da Matéria-Prima

Para esse trabalho foram escolhidos os concretos refratários de boa escoabilidade com aplicação sob pouca vibração.

Diversos modelos matemáticos de distribuição do tamanho de partículas foram criados com o intuito de maximizar a densidade de empacotamento das matérias-primas. Dentre esses, em específico foi utilizado o de Andreasen.

O modelo de Andreasen foi baseado em uma condição de similaridade entre partículas grandes e menores distribuídas a seu redor, a qual pôde ser relacionada a uma série de potências resultando na equação 1 abaixo [2]:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{DL}\right)^q \dots\dots\dots(1)$$

CPFT = Porcentagem Acumulada de Partículas Menores que o Tamanho D.

D = Diâmetro da Partícula.

DL = Tamanho da Maior Partícula do Sistema.

q = Módulo de Distribuição (Nesse caso, visando boa escoabilidade o valor escolhido foi $q = 0,26$)

3.3.5 Caracterização das Resinas e Ensaio dos Concretos Refratários

3.3.6 Análise por Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios X.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, equação 2 abaixo, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (2)$$

n = número inteiro

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes
 d = distância interplanar

θ = ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é

característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [15].

Em específico nesse trabalho, a técnica de difração de raios X irá auxiliar na análise da composição mineralógica das fases presentes nas nanopartículas dos óxidos formados. As resinas presentes nesse estudo foram calcinadas a 1000°C por cerca de uma hora e posteriormente passarão por uma análise de Raios X.

3.3.7 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM) constituem hoje os principais recursos para identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. São também, de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostras, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A espectroscopia na região do infravermelho tem sido também utilizada em linhas de produção, no controle de processos industriais.

A interpretação de espectros de infravermelho de substâncias orgânicas é uma tarefa que, devido ao grande número de informações que devem ou precisam ser manipuladas, geralmente apresenta dificuldade. Os

livros textos geralmente apresentam tabelas de correlação entre as absorções de estiramento e deformação, em número de onda ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) e/ou comprimento de onda ($2,5-25\text{ }\mu\text{m}$), e os respectivos grupos funcionais ou ligações químicas correspondentes [16].

Em específico nesse trabalho, a técnica de espectroscopia de infravermelho irá auxiliar na confirmação de que as resinas produzidas realmente apresentam os grupos funcionais de interesse, como os complexos metálicos formados e os ésteres provenientes da reação de poliesterificação.

3.3.8 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente dos Corpos-de-Prova (r.f.t.a.)

O ensaio de resistência à flexão a 3 pontos a temperatura ambiente (r.f.t.a.) é mais utilizado para controle da qualidade, e conhecer variáveis de processo de fabricação.

O resultado obtido através da equação 3 abaixo, é expressa em MegaPascal (MPa) [18].

$$\frac{3PL}{2ab^2}$$

Resistência à Flexão = (3)

P = Carga Máxima atingida no momento da ruptura (Newtons)

L = Distância entre os apoios (120 mm)

a = Altura do Corpo de prova (mm)

b = Largura do corpo de prova (mm)

Este ensaio terá o objetivo de comparar as propriedades mecânicas dos concretos refratários com diferentes nanopartículas dos óxidos presentes (MgO, Cr₂O₃ E Al₂O₃) entre si e também com os concretos refratários sem a presença dessas nanopartículas. Avaliar a influência de possíveis fases líquidas que possam surgir nos materiais analisados. Os ensaios foram realizados seguindo os procedimentos da norma da ABNT NBR 9642:2012.

3.3.9 Porosimetria por Injeção de Mercúrio

A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por consequência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre eles. Se uma amostra de um sólido poroso é encerrada em um recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar.

Registrando-se a redução do nível do mercúrio no capilar e juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que o volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão [19].

3.3.10 Determinação da Porosidade Aparente

A porosidade aparente foi determinada pelo Método de Arquimedes. Nesse método os corpos de prova são imersos em água e deixados por duas horas. Após esse tempo são feitas as medidas do peso saturado (P_{SAT}) e do peso imerso (P_i) em uma balança analítica. Inicialmente é medido o peso seco (P_s) dos corpos-de-prova. O cálculo da porosidade aparente é realizado através da equação 4 abaixo:

$$PA(\%) = \frac{P_{sat}-P_s}{P_{sat}-P_i} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

3.3.11 Técnica de Dilatometria

A técnica baseia-se nas mudanças dimensionais que um material sofre (contração e expansão) em função da temperatura, quando submetidos a um programa controlado de temperatura em atmosfera controlada.

Para muitos materiais as mudanças dimensionais que ocorrem durante o aquecimento e arrefecimento podem ser usadas para determinar até quando os materiais podem ser usados, o tamanho e forma com os quais podem ser formados, a compatibilidade com outros materiais, assim como fornecer dados que possam ser utilizados para estabelecer condições de processamento adequadas ou determinar qual a melhor utilização do material [20].

3.3.12 Análise da Resistência ao Choque Térmico em Materiais

Tradicionalmente, os testes de choque térmico têm sido realizados com o intuito de avaliar comparativamente os efeitos da variação cíclica de temperaturas via indicadores de dano, tais como números de ciclos térmicos para causar trincas, perda de peso, redução da resistência mecânica e redução do módulo de elasticidade.

Devido ao interesse tecnológico, em situações onde o início da fratura não pode ser evitado por causa de severa sollicitação térmica, os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico devem ser direcionados para minimizar a propagação de trincas reduzindo assim a degradação das propriedades físicas e termomecânicas dos refratários. Tal minimização pode ser conseguida por meio de uma distribuição granulométrica constituída de partículas grossas e finas, que possibilite a formação de uma microestrutura com poros e barreiras que dificultem a propagação de trincas [21].

3.3.13 Módulo de Young (Módulo de Elasticidade) através da Técnica de Excitação por Impulso

O Módulo Elástico é uma propriedade sensível às evoluções microestruturais tais como a densificação, transição de fases e abertura de defeitos. Esta propriedade pode ser determinada de modo não destrutivo, pela Técnica de Excitação por Impulso [22].

Neste ensaio, o corpo de prova é excitado por um leve impacto mecânico onde esse sofre uma oscilação e as frequências dessa oscilação são medidas por um microfone. Através da Transformada de Fourier, o sinal dependente do tempo é convertido em um espectro de frequência. De acordo com a ASTM E 1876, as frequências de flexão e torção são medidas para a obtenção do Módulo de Young. A Figura 5 abaixo auxilia no entendimento da técnica.

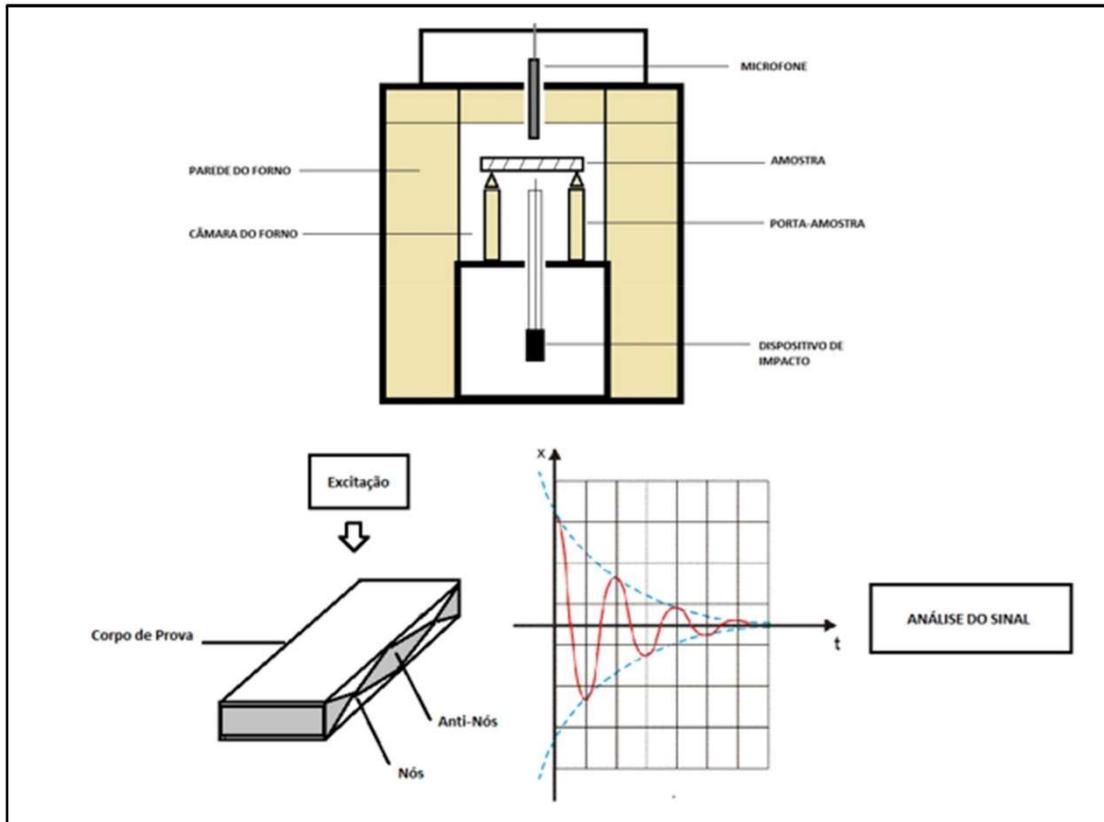


Figura 5 – Desenho Explicativo da Técnica de Excitação por Impulso em elevadas temperaturas

O módulo de Young é determinado de forma direta através da equação 5 mostrada abaixo [7]:

$$E = 0,9465(mf^2/b)(L^3/t^3)T_1 \dots\dots\dots (5)$$

Onde:

E= Módulo de Young (Pa)

m= massa do corpo de prova (g)

b = largura do corpo de prova (mm)

t = espessura do corpo de prova (mm)

L = comprimento do corpo de prova (mm)

f_f = frequência de ressonância fundamental (Hz)

T_1 = fator de correção para o modo de flexão.

3.3.14 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharia e ciência dos materiais. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios X característico, resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume [23].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Proporções das Matérias-Primas empregadas para os Concretos Refratários Produzidos

Para esse trabalho, como mencionado anteriormente, foram escolhidos os concretos refratários auto-escoantes. Foram produzidas três classes de concretos refratários: Concretos Refratários com Baixo Teor de Cimento (BTC), Concretos Refratários com Ultra Baixo Teor de Cimento (UBTC) e por fim Concretos Refratários Sem Cimento (SC). Para efeito comparativo com os concretos contendo as diferentes resinas, utilizou-se concretos refratários produzidos com água (6% em massa). Por sua vez os concretos contendo as resinas foram produzidos com 8% em massa da mesma. As respectivas proporções de matérias-primas utilizadas segundo o método de Andreasen de empacotamento de partículas, elegendo-se para efeito de bom escoamento o valor $q=0.26$ na distribuição de Andreasen. As composições utilizadas encontram-se na tabela 4 na página seguinte:

Tabela 4 – Distribuição da Matéria-Prima segundo Método de Andreasen

MATERIA-PRIMA	BTC	SC	UBTC
Óxido de Alumínio Branco 4/10	21%	21%	21%
Óxido de Alumínio Branco 10/20	16%	16%	16%
Óxido de Alumínio Branco 20/40	10%	10%	10%
Óxido de Alumínio Branco 70/140	13%	13%	13%
Óxido de Alumínio Branco TPF-II	17%	18%	18%
Alumina Calcinada CT-3000	13%	13%	14,5%
Aluminato de Cálcio-Secar 71	5%	0,5%	2,5%
Microsílica 971-U	5%	5%	5%
Alumina Hidratada	-	3,5%	-
Tripolifosfato de Sódio	0,1%	0,1%	0,1%
Poliacrilato de Amônio (Dispersal 130) Densidade = 1,35g/ml	0,05%	0,05%	0,05%

4.2 Densidade Aparente dos Concretos Refratários com e sem Resina

Na primeira parte desse trabalho os concretos refratários foram produzidos com água, utilizando-se 6% da mesma (em massa). As respectivas densidades obtidas através da média da densidade de seis corpos de provas de cada tipo de concreto (BTC, UBTC e SC) encontram-se na tabela 5 na página seguinte:

Tabela 5 – Densidade Média Aparente dos três diferentes tipos de concretos produzidos com água

MATÉRIA-PRIMA	BTCa	SCa	UBTCa
Densidade Média Aparente (g/cm ³)	2,77 ±0,02	2,98±0,03	2,89±0,02

O mesmo procedimento foi adotado para os concretos refratários contendo os três tipos de resinas diferentes (Al₂O₃; MgO e Cr₂O₃). Nas tabelas 6,7 e 8 abaixo se encontram os valores das densidades médias aparentes para cada tipo de concreto refratário.

Tabela 6 – Densidade Média Aparente dos três tipos de concretos produzidos com Resina de Al₂O₃

MATÉRIA-PRIMA	BTCr Al ₂ O ₃	SCr Al ₂ O ₃	UBTCr Al ₂ O ₃
Densidade Média Aparente (g/cm ³)	3,02±0,01	3,27±0,03	3,10±0,02

Tabela 7 – Densidade Média Aparente dos três tipos de concretos produzidos com Resina de MgO

MATÉRIA-PRIMA	BTCr MgO	SCr MgO	UBTCr MgO
Densidade Média Aparente (g/cm ³)	3,07±0,01	3,29±0,03	3,16±0,02

Tabela 8 – Densidade Média Aparente dos três tipos de concretos produzidos com Resina de Cr₂O₃

MATÉRIA-PRIMA	BTCr Cr ₂ O ₃	SCr Cr ₂ O ₃	UBTCr Cr ₂ O ₃
Densidade Média Aparente (g/cm ³)	3,11±0,01	3,26±0,02	3,19±0,02

Com os resultados obtidos através das densidades médias fica evidente uma maior densificação dos concretos refratários produzidos com resina, mesmo essa estando em maior quantidade, no caso 8% em massa quando comparada com os concretos produzidos com água que obtinham em sua formulação 6% em massa.

4.3. Trabalhabilidade dos Concretos Refratários (“Tempo de Pega”)

O tempo de pega ou endurecimento dos concretos refratários é de suma importância para sua trabalhabilidade em geral. Esse endurecimento é devido a inúmeras reações químicas que ocorrem simultaneamente [2]. Inicialmente foi observado que o tempo de pega dos concretos refratários contendo água era bastante diferente dos concretos contendo resina onde ficou constatada a influência do pH final das massas influenciado pelo pH das resinas. A tabela 9 abaixo ajuda a esclarecer esses pontos citados:

Tabela 9 – Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de Al_2O_3

TIPO DE CONCRETO REFRAATÁRIO	QUANTIDADE DE LÍQUIDO UTILIZADA (MASSA)	pH FINAL	TEMPO DE PEGA APROXIMADO
SC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	7,0	30 minutos
SC COM RESINA Al_2O_3	8% (EM MASSA)	5,0	24 horas
BTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,8	30 minutos
BTC COM RESINA Al_2O_3	8% (EM MASSA)	4,7	24 horas
39UBTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	7,0	30 minutos
UBTC COM RESINA Al_2O_3	8% (EM MASSA)	4,8	24 horas

As trabalhabilidades dos concretos refratários contendo as resinas de MgO e Cr₂O₃ também foram analisadas e os resultados foram similares aos encontrados para os concretos refratários contendo a resina de Al₂O₃. As tabelas 10 e 11 abaixo mostram essas evidências.

Tabela 10 - Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de MgO

TIPO DE CONCRETO REFRATÁRIO	QUANTIDADE DE LÍQUIDO UTILIZADA (MASSA)	pH FINAL	TEMPO DE PEGA APROXIMADO
SC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,8	Aproximadamente 30 minutos
SC COM RESINA MgO	8% (EM MASSA)	4,7	Aproximadamente 24 horas
BTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,8	Aproximadamente 30 minutos
BTC COM RESINA MgO	8% (EM MASSA)	5,0	Aproximadamente 24 horas
UBTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	7,1	Aproximadamente 30 minutos
UBTC COM RESINA MgO	8% (EM MASSA)	4,8	Aproximadamente 24 horas

Tabela 11 - Trabalhabilidade dos Concretos Refratários com Água e Resina de Cr₂O₃

TIPO DE CONCRETO REFRAATÁRIO	QUANTIDADE DE LÍQUIDO UTILIZADA PARA MISTURA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	pH FINAL	Tempo de Pega
SC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,7	Aproximadamente 30 minutos
SC COM RESINA Cr₂O₃	8% (EM MASSA)	5,1	Aproximadamente 24 horas
BTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,7	Aproximadamente 30 minutos
BTC COM RESINA Cr₂O₃	8% (EM MASSA)	5,0	Aproximadamente 24 horas
UBTC SEM RESINA (ÁGUA)	6% (EM MASSA)	6,9	Aproximadamente 30 minutos
UBTC COM RESINA Cr₂O₃	8% (EM MASSA)	5,0	Aproximadamente 24 horas

Segundo a literatura [2], o pH ideal para o endurecimento(pega) do concreto refratário está entre 7,0 e 8,0 .Para os concretos refratários contendo apenas água como líquido de amassamento, os pHs finais ficaram dentro dessa faixa, obtendo-se um tempo de pega bastante satisfatório, de aproximadamente 30 minutos. O mesmo não ocorreu com os concretos refratários contendo a resina, onde o pH final estava distante da faixa ideal, pois as resinas possuem pH na faixa de 2,2 a 2,6, se comportando como retardadoras de pega.

Dessa, fez-se necessário uma correção do pH final das resinas empregadas para que a mistura final concreto e resina apresentasse um pH dentro da faixa de 7 e 8 e o tempo de pega ficasse próximo ao dos concretos com água apenas. Optou-se pelo uso do Hidróxido de Amônio P.A. para correção do pH, por se tratar de uma base fraca e assim poder primeiramente ter um maior controle do ajuste do pH e segundo não produzir reações altamente exotérmicas com a resina, podendo assim comprometer sua estrutura química.

4.4 Correção do pH Final das Resinas

Conforme já mencionado, as resinas de MgO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ apresentaram pHs 2,2, 2,4 e 2,6 respectivamente. Para isso fez-se necessário o uso entre 18 e 20% em volume do hidróxido de amônio P.A junto a resina.

Com esse ajuste as resinas passaram a ter pHs mais próximos da faixa 7,0 e 8,0 (pH ideal para pega) conforme mostra a tabela 12.

Tabela 12 – Ajuste de pH das Resinas de Al₂O₃, MgO, e Cr₂O₃

TIPO DE RESINA	% VOLUME DE NH ₄ OH	pH Final	% VOLUME DE NH ₄ OH	pH Final
Al₂O₃	5-10	3,8	20	7,3
MgO	5-10	3,5	20	6,8
Cr₂O₃	5-10	4,0	20	7,5

4.5 Análise Química das Resinas após o uso do Hidróxido de Amônio

Após o uso do hidróxido de amônio nas resinas era necessário saber se o mesmo não produziria nenhuma reação ou alteração nas resinas que viesse a prejudicar o seu desempenho como provedor dos nano-óxidos aos concretos refratários. Para isso utilizou-se da técnica de espectroscopia na região do infravermelho.

A técnica serviu para analisar se determinadas bandas como as do estiramento do ânion carboxilato e também como bandas que caracterizassem presença de ésteres estavam presentes mesmo após a adição do hidróxido de amônio. Essas bandas apresentam uma relevância elevada para comprovar a integridades químicas das resinas e que as reações através do método Pechini foram bem sucedidas e as resinas poderiam desempenhar seu real papel. No gráfico 1 se encontra a espectroscopia na região do infravermelho para a resina sem a presença do hidróxido de amônio, bem como para as resinas dos respectivos óxidos estudados.

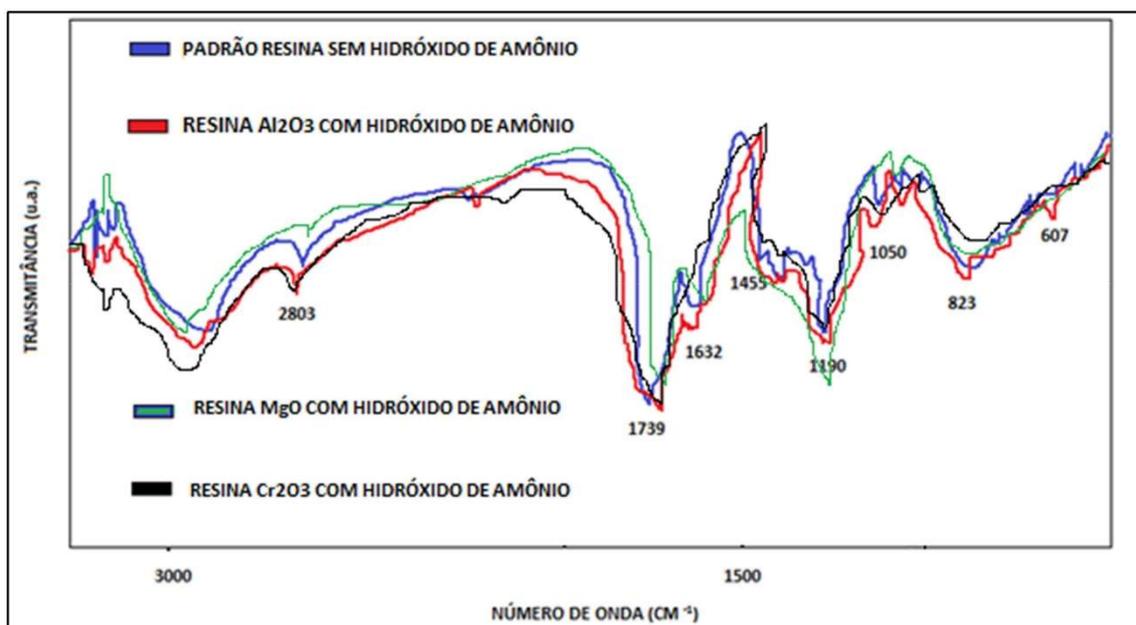


Gráfico 1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho para as Resinas Analisadas

Através da análise dessa espectroscopia é claramente possível observar a semelhança entre a amostra de resina sem o hidróxido de amônio com as resinas contendo o mesmo. Em todas as resinas fica evidenciada a presença da banda na região próxima a 1740 cm^{-1} , banda essa característica do estiramento do ânion carboxilato (COO^-) [24]. Já na região próxima a 1180 cm^{-1} , todas as resinas apresentam uma banda característica da existência de um éster [24], resultado da reação de esterificação que ocorre durante o emprego do método Pechini. Fica evidenciado dessa forma que as resinas, mesmo com a adição de hidróxido de amônio para ajuste do pH, mantiveram sua composição química, passível assim de desempenhar a função a ela atribuída, fornecer os nano-óxidos para os concretos refratários estudados.

Viscosidade das Resinas Produzidas

Através do uso de um viscosímetro da marca Brookfield modelo LVT foi possível determinar as viscosidades das resinas utilizadas nos concretos refratários. A tabela 13 apresenta os valores em CentiPoisés:

Tabela 13 – Valores das Viscosidades das Resinas Utilizadas

Resina Utilizada	Viscosidade (cP)
Al ₂ O ₃	7,0
MgO	6,5
Cr ₂ O ₃	7,5

A baixa viscosidade relativamente apresentada foi um fator importante a ser alcançado, visto que essa permitiria uma melhor fluidez frente ao concreto.

Análise da Área Superficial das Resinas pelo Método B.E.T.

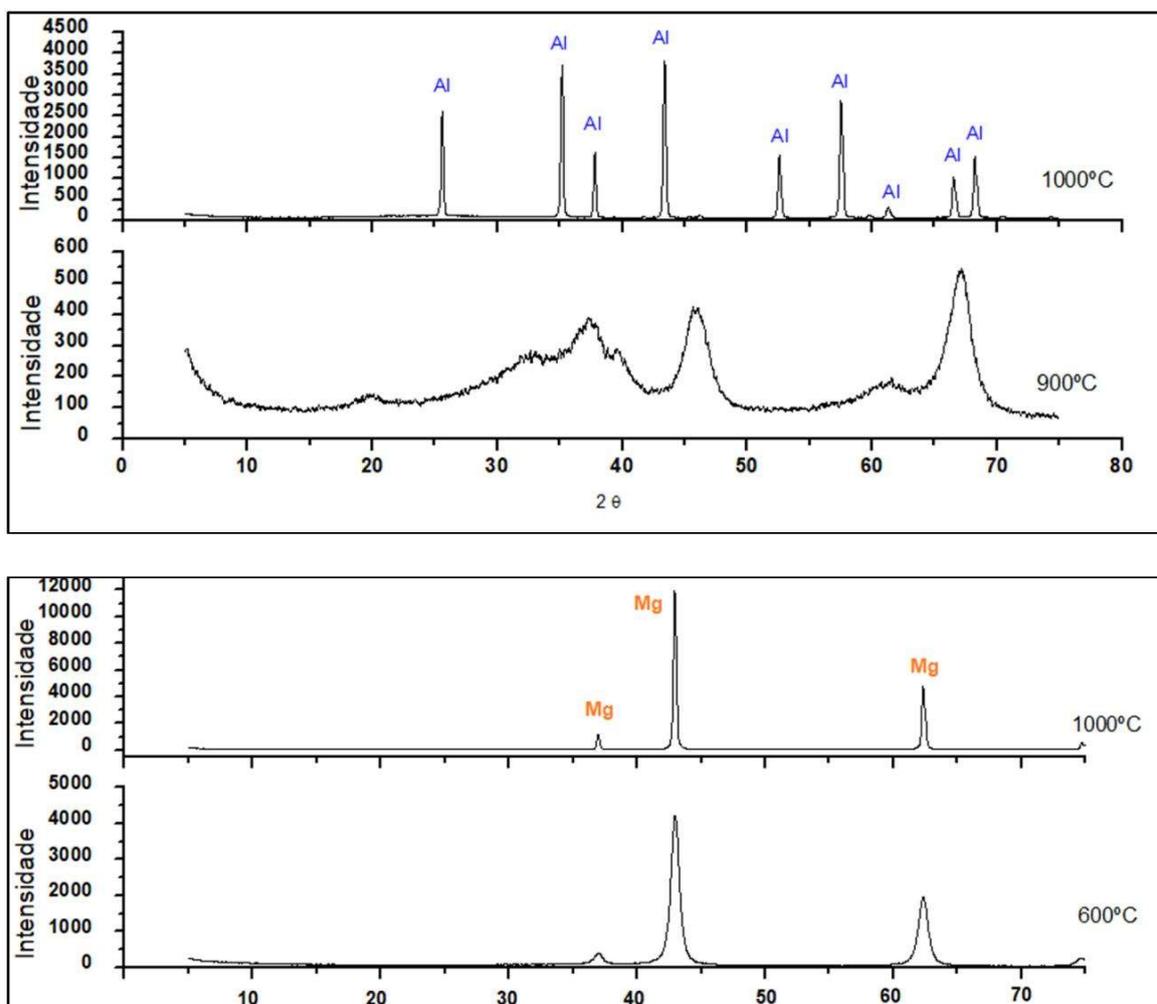
Para avaliar o tamanho do particulado formado após a queima a 1000°C das resinas de Al₂O₃, MgO e Cr₂O₃ foi utilizada o método (B.E.T.) onde a superfície das partículas foi obtida através de uma isoterma de adsorção do gás nitrogênio, utilizando-se o equipamento GEMINI-2370 (Micromerictis). Abaixo na tabela 14 encontram-se os valores.

Tabela 14 – Área Superficial e Tamanho de Partículas das Resinas

Área Superficial Resina Al ₂ O ₃ (BET) m ² /g	86,8
Resina Tamanho de Partícula (nm)*	19
Tamanho do Cristalito (nm)**	15
Área Superficial Resina MgO (BET) m ² /g	83,1
Resina Tamanho de Partícula (nm)*	21
Tamanho do Cristalito (nm)**	18
Área Superficial Resina Cr ₂ O ₃ (BET) m ² /g	92,7
Resina Tamanho de Partícula (nm)*	16
Tamanho do Cristalito (nm)**	17

Difração de Raios X dos pós Calcinados a 1000°C das Resinas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3

As respectivas resinas foram então calcinadas até a temperatura máxima de 1000°C por 2 horas e os pós gerados foram levados para análise de Difração de Raios X, com voltagem de utilização de 30kV, amperagem de 30mA e velocidade de 2,0deg/minuto a fim de se caracterizar os pós após a calcinação e identificar as fases de interesse presentes. Foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo DRX6000. O difratograma das três resinas encontra-se abaixo no gráfico 2



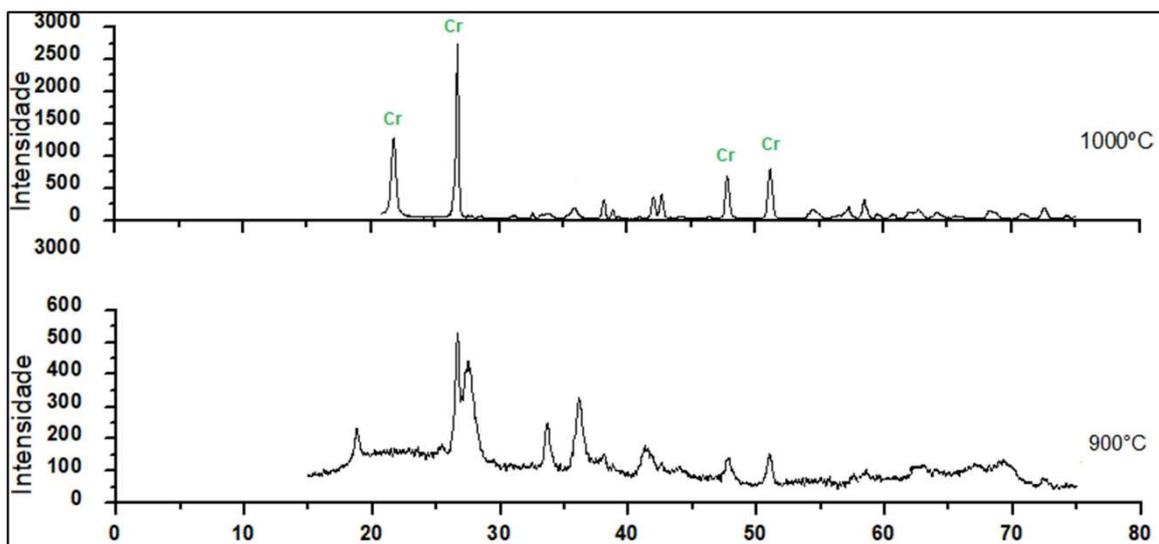


Gráfico 2 – Difratoograma de Raios X das Resinas Calcinadas a 1000°C

Al = Al₂O₃ M = MgO Cr = Cr₂O

6.6. Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente dos Corpos-de-Prova (r.f.q.a.)

Inicialmente foram preparados três corpos de prova com água de dimensões padrão (120mm x 25mm x 25mm) para cada um dos três tipos de concretos analisados (UBTC, BTC e SC). Posteriormente foram preparados três corpos-de-prova para cada dos três tipos de concreto contendo as resinas de Al₂O₃, MgO e Cr₂O₃. Cada um dos corpos-de-prova após o processo de moldagem foram colocados em uma estufa com temperatura de 100°C por 24 horas para secagem. Após essa etapa os corpos-de-prova foram sinterizados em forno. Para facilitar o entendimento dos tipos de corpos-de-prova fabricados bem como a rampa de temperatura adotada no forno, a tabela 15 abaixo e 16 melhor ilustram:

UBTC	BTC	SC
3 CPs COM RESINA Al_2O_3	3 CPs COM RESINA Al_2O_3	3 CPs COM RESINA Al_2O_3
3 CPs COM RESINA MgO	3 CPs COM RESINA MgO	3 CPs COM RESINA MgO
3CPs COM RESINA Cr_2O_3	3CPs COM RESINA Cr_2O_3	3CPs COM RESINA Cr_2O_3

Tabela 15 – CPs (corpos de provas) preparados para Análise de Resistência à Flexão após queima

TEMPERATURA INICIAL E FINAL	PATAMAR (MINUTOS)
TEMPERATURA AMBIENTE – 250°C (3°C/MINUTO)	20 MINUTOS
250°C – 550°C (3°C/MINUTO)	30 MINUTOS
550°C – 1000°C (3°C/MINUTO)	30 MINUTOS
1000°C – 1450°C (5°C/MINUTO)	120 MINUTOS
RESFRIAR NO FORNO	

Tabela 16 – Rampa de Aquecimento para Sinterização dos Corpos-de-Prova

4.6.1 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Al_2O_3

Para facilitar o entendimento, foi adotado as seguintes legendas: CP1, CP2 e CP3 para os corpos-de-prova sem resina e CP4, CP5 e CP6 para os corpos de prova contendo resina, nesse caso em específico a resina de Al_2O_3 .

Os ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente foram realizados um Equipamento EMIC modelo 23-10. Na tabela 17 na página seguinte, se encontram os valores da força (em kgf) aplicada no momento da ruptura dos corpos-de-prova analisado.

Tabela 17 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Al_2O_3 (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,5/29,0	173,8±10,6	20,0±1,2
CP2	24,7/28,0	199,8±10,6	23,0±1,2
CP3	24,3/28,2	187,7±10,6	21,5±1,2
CP4	24,3/25,9	294,7±22,7	33,9±2,6
CP5	24,9/26,5	350,3±22,7	40,3±2,6
CP6	24,7/26,3	320,5±22,7	36,9±2,6

Através das análises desses valores fica evidenciada a necessidade da aplicação de uma força bem maior para ruptura dos corpos-de-prova dos concretos refratários contendo a resina de Al_2O_3 . Aplicando-se a equação 6 abaixo para se determinar a resistência a flexão em MPa foi comprovado que os concretos refratários com a presença da resina de Al_2O_3 apresenta uma melhora da resistência à flexão na temperatura ambiente em cerca de 75%.

$$\text{Resistência à Flexão} = \frac{P \cdot L}{b \cdot a^2} \quad (6)$$

P = Carga Máxima atingida no momento da ruptura (Newtons)

L = Distância entre os apoios (120 mm)

a = Espessura do Corpo de prova (mm)

b = largura do corpo de prova (mm)

O gráfico 3 abaixo ilustra essa variação de resistência (MPa) entre os corpos-de-prova com e sem a resina.

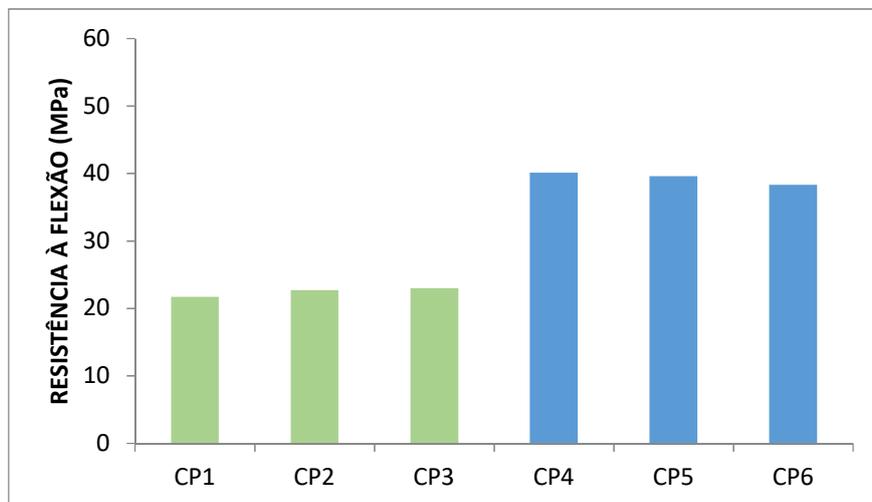


Gráfico 3– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de Al_2O_3

Os ensaios de resistência à flexão a temperatura Ambiente dos Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) foram realizados da mesma forma

O mesmo procedimento adotado para as amostras de concretos refratários (UBTC) foi empregado nas amostras de concretos refratários (BTC).

Salientando que os corpos de prova CP1, CP2 e CP3 refere-se concretos com a presença apenas de água e os corpos de prova CP4, CP5 e CP6 aos concretos refratários contendo a resina de Al_2O_3 .

Na tabela 18 abaixo se encontram os valores da força (em kgf) aplicada no momento da ruptura dos corpos-de-prova analisados.

Tabela 18 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs de BTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Al_2O_3 (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo-de-Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,7/28,3	158,9±5,9	18,3±0,6
CP2	24,8/28,0	173,4±5,9	19,9±0,6
CP3	24,6/28,7	167,2±5,9	19,2±0,6
CP4	24,6/27,8	243,5±8,8	28,0±1,0
CP5	24,9/28,0	264,7±8,8	30,5±1,0
CP6	24,5/27,3	258,3±8,8	29,7±1,0

Através das análises desses valores fica evidenciada a necessidade da aplicação de uma força também bem maior para ruptura dos corpos de prova dos concretos refratários contendo a resina de Al_2O_3 . No entanto, é possível observar que os corpos-de-prova dos concretos refratários (BTC) contendo a resina de Al_2O_3 apresentaram uma menor resistência à flexão quando comparados com os concretos refratários (UBTC) contendo a mesma resina.

O gráfico 4 ilustra essa variação de resistência (MPa) entre os corpos-de-prova com e sem a resina.

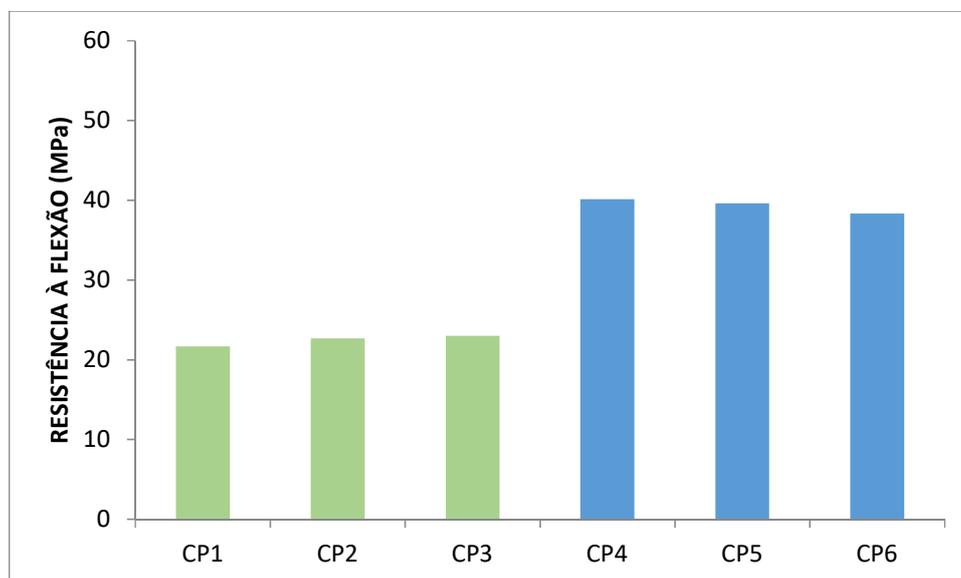


Gráfico 4 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em Mpa para os concretos BTC com e sem a resina de Al_2O_3

4.6.3 Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Al_2O_3

Seguindo o mesmo procedimento já antes adotado, na tabela 19 se encontram os valores da força (em kgf) aplicada no momento da ruptura dos corpos-de-prova analisados.

Tabela 19 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Al₂O₃ (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo-de-Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,9/27,8	187,9±4,4	21,6±0,5
CP2	24,5/28,7	192,3±4,4	22,1±0,5
CP3	24,3/28,2	197,8±4,4	22,8±0,5
CP4	24,6/27,7	367,9±6,5	42,4±0,7
CP5	24,3/28,3	383,2±6,5	44,1±0,7
CP6	24,1/27,8	379,8±6,5	43,7±0,7

Conforme fica claramente evidenciado, os concretos refratários (SC) foram os que apresentaram os maiores valores de resistência à flexão. Isso aparentemente se deve ao uso da alumina hidratada de elevada área superficial, que se somou às nano-partículas vindas da resina, facilitando a sinterização.

O gráfico 5 ilustra a variação de resistência (MPa) entre os corpos de prova com e sem a resina.

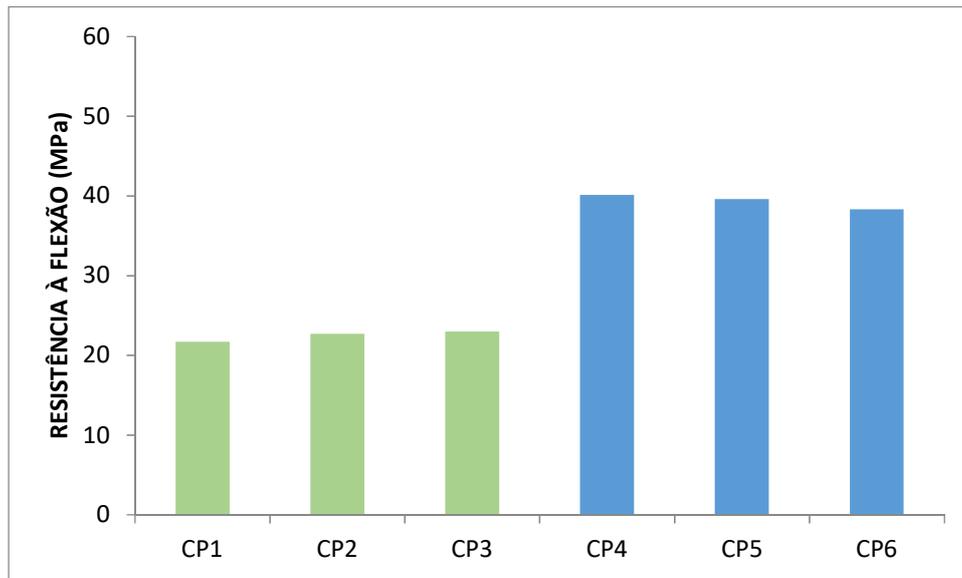


Gráfico 5 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de Al_2O_3

4.6.4 Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de MgO

Os mesmos procedimentos utilizados para os concretos com e sem resina de Al_2O_3 foram empregadas para os concretos refratários contendo agora a resina de MgO. Na tabela 20 se encontram os valores da força (em kgf) aplicada no momento da ruptura dos corpos-de-prova analisados.

Tabela 20 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de MgO (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,5/27,6	168,7±3,2	19,4±0,4
CP2	24,5/28,3	171,2±3,2	19,7±0,4
CP3	24,3/27,9	163,4±3,2	18,8±0,4
CP4	24,9/27,9	291,7±4,0	33,6±0,5
CP5	24,0/28,1	298,9±4,0	34,4±0,5
CP6	24,3/27,3	301,3±4,0	34,7±0,5

Através das análises dos valores da resistência à flexão, fica mais uma vez evidenciada a melhora significativa nos valores para os corpos-de-prova contendo a resina de MgO. O gráfico 6 abaixo ilustra a variação de resistência (MPa) entre os corpos-de-prova com e sem a resina.

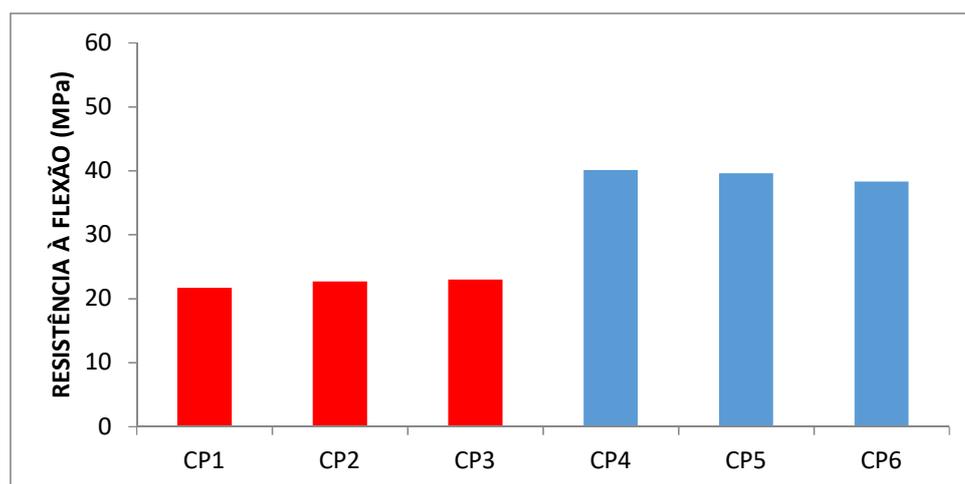


Gráfico 6– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de MgO.

4.6.5 Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de MgO

Seguindo os procedimentos já adotados, a tabela 21 abaixo, bem como o gráfico 7 ilustram que os concretos (BTC) contendo a resina de MgO apresentam, como já esperado, valores maiores de resistência à flexão quando comparados aos concretos sem resina.

Tabela 21 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs BTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de MgO (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,9/28,1	151,5±5,2	17,4±0,6
CP2	24,7/28,7	162,7±5,2	18,7±0,6
CP3	24,1/28,3	162,3±5,2	18,7±0,6
CP4	24,4/27,7	277,0±5,4	31,9±0,6
CP5	24,8/28,9	289,4±5,4	33,3±0,6
CP6	24,6/27,2	287,3±5,4	33,1±0,6

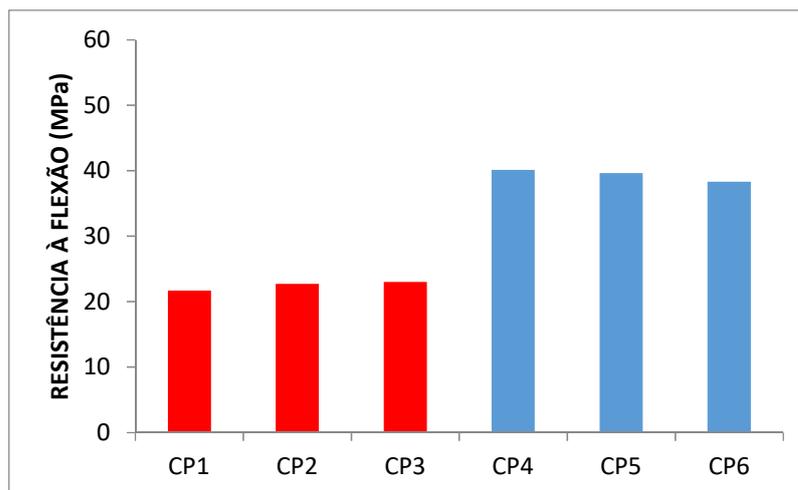


Gráfico 7– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos BTC com e sem a resina de MgO

4.6.6 Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de MgO

Assim como foi observado nos corpos-de-prova com a resina de Al_2O_3 , os concretos (SC) foram os que apresentaram os maiores valores de resistência à flexão com a presença da resina de MgO. Como fica claramente evidenciado na tabela 22 e gráfico 8.

Tabela 22– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de MgO (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão com e sem resina de MgO.

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,6/28,3	181,4±8,3	20,9±0,9
CP2	24,7/27,9	199,6±8,3	23,0±0,9
CP3	24,5/28,1	198,7±8,3	22,9±0,9
CP4	24,3/27,2	361,8±4,6	41,7±0,5
CP5	24,9/28,2	372,3±4,6	42,9±0,5
CP6	24,7/27,9	370,9±4,6	42,7±0,5

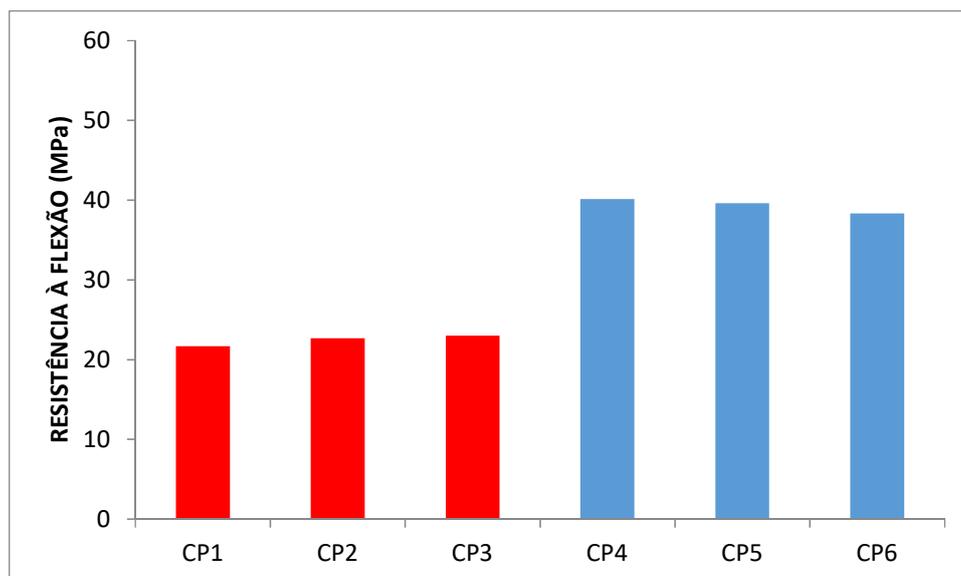


Gráfico 8 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de MgO

4.6.7 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Cr_2O_3

A resina Cr_2O_3 foi agora empregada e mais uma vez os corpos de prova com a presença de resina apresentaram valores maiores quando comparados aos corpos-de-prova sem resina. A tabela 23 abaixo e o gráfico 9 na ilustram o processo.

Tabela 23– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Cr₂O₃ (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão com e sem resina de Cr₂O₃.

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,6/28,3	141,5±4,2	16,3±0,4
CP2	24,7/27,9	151,7±4,2	17,4±0,4
CP3	24,5/28,1	146,4±4,2	16,7±0,4
CP4	24,3/27,2	287,5±4,0	33,1±0,5
CP5	24,9/28,2	294,6±4,0	33,9±0,5
CP6	24,7/27,9	285,1±4,0	32,8±0,5

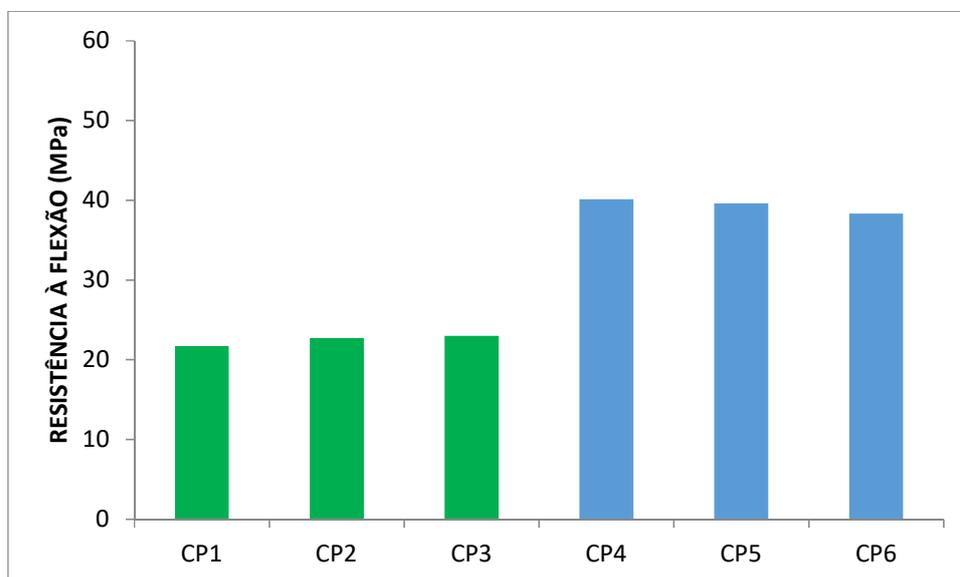


Gráfico 9 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de Cr₂O₃

4.6.8 Ensaio de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Cr_2O_3

Utilizando-se agora dos corpos de prova dos concretos BTC, os que apresentavam resina em sua composição mantiveram uma maior resistência à flexão quando comparados aos concretos BTC com água, como fica evidenciado na tabela 24 e gráfico 10.

Tabela 24– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs BTC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Cr_2O_3 (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão com e sem resina de Cr_2O_3

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,6/28,3	128,7±1,2	14,8±0,1
CP2	24,7/27,9	125,6±1,2	14,8±0,1
CP3	24,5/28,1	126,9±1,2	14,6±0,1
CP4	24,3/27,2	237,8±8,6	27,1±0,9
CP5	24,9/28,2	245,6±8,6	28,3±0,9
CP6	24,7/27,9	224,7±8,6	25,9±0,9

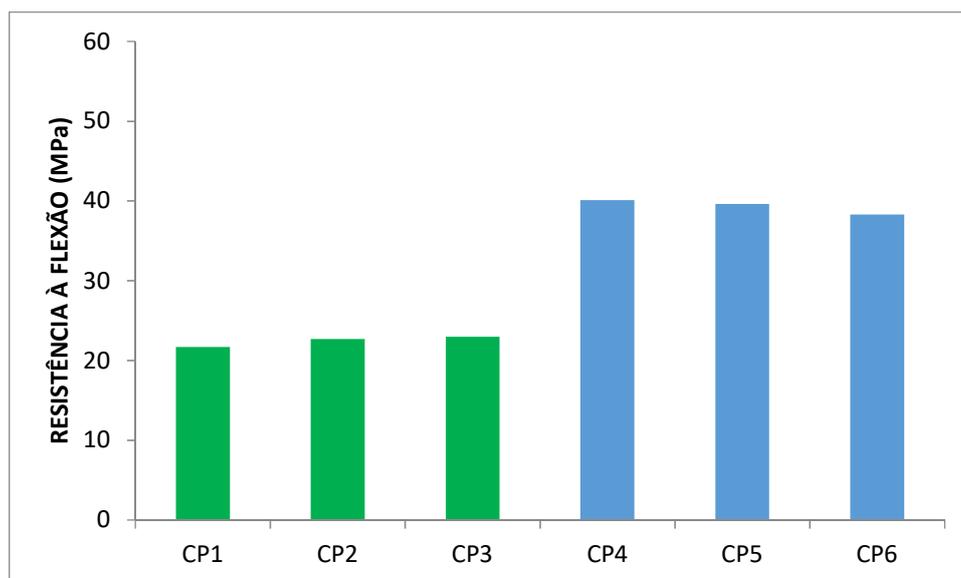


Gráfico 10– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos BTC com e sem a resina de Cr_2O_3

4.6.9 Ensaios de Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Cr_2O_3

Não diferente das outras análises, os concretos refratários SC e a presença de resina foram os que apresentaram melhores resistências à flexão como mostram a tabela 25 e gráfico 11.

Tabela 25 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, sem resina (CP1, CP2, CP3) e com resina de Cr_2O_3 (CP4, CP5, CP6) e suas respectivas Resistências à Flexão com e sem resina de Cr_2O_3

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,6/28,3	188,6±4,7	21,7±0,5
CP2	24,7/27,9	197,2±4,7	22,7±0,5
CP3	24,5/28,1	199,8±4,7	23,0±0,5
CP4	24,3/27,2	355,6±9,4	40,1±0,7
CP5	24,9/28,2	343,9±9,4	39,6±0,7
CP6	24,7/27,9	332,6±9,4	38,3±0,7

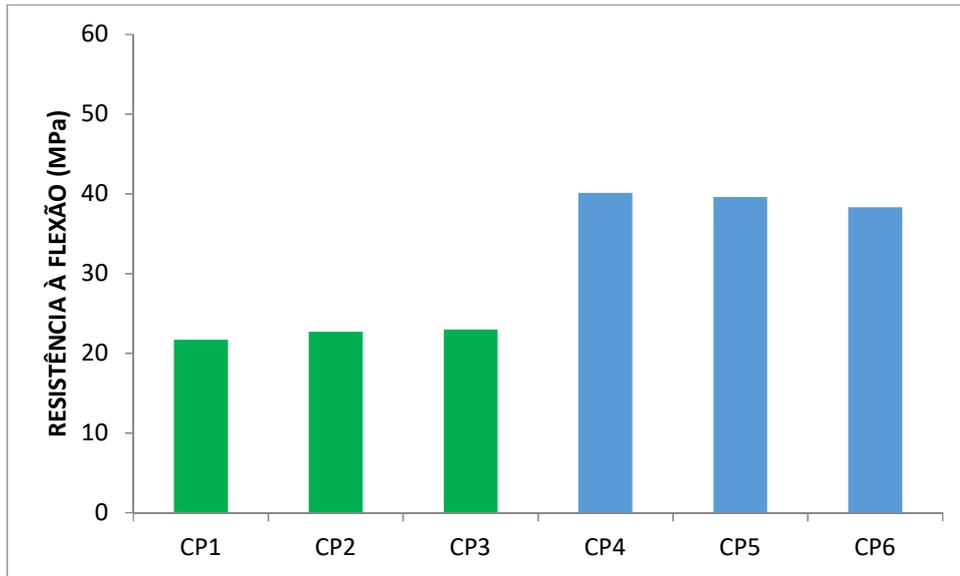


Gráfico 11– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de Cr_2O_3

Em todos os ensaios realizados ficou comprovado que os concretos que apresentavam as resinas em suas composições obtiveram uma maior resistência à flexão a temperatura ambiente. O aumento na resistência mecânica está em todos os casos analisados acima de 75%.

Um segundo fato bastante claro foi que os concretos refratários SC representados pelos seus corpos de prova apresentaram uma maior resistência que os concretos UBTC e esses por sua vez apresentaram uma resistência maior que os concretos BTC. Esse fato vem comprovar o que foi já mencionado nesse trabalho, ou seja, a presença de Alumina Hidratável confere ao concreto uma maior sinterabilidade, enquanto que os concretos refratários que apresentam o cimento de aluminato de cálcio (BTC e UBTC) tendem a apresentar uma menor resistência mecânica. O gráfico 12 compara a média das resistências dos três tipos de concretos analisados com a presença das resinas.

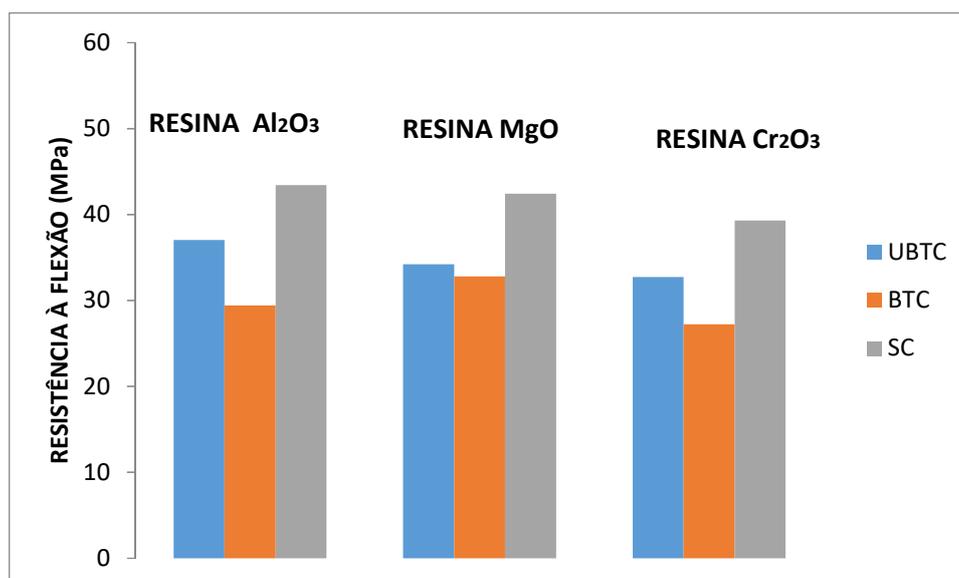


Gráfico 12 – Comparação das Resistências à Flexão dos Três tipos de Concretos Analisados com as Diferentes Resinas

4.7 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Al₂O₃ após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Para realização desses ensaios seis corpos de prova dos concretos refratários UBTC (6 corpos-de-prova com resina) foram moldados, levados a uma estufa por onde ficaram por 24 horas para secagem e depois foram sinterizados conforme a rampa da tabela 12 já mencionada nesse trabalho.

Outros três corpos de prova contendo apenas água em sua composição também foram produzidos da mesma maneira

Para realização de um ciclo de choque térmico nos concretos contendo a resina, dois corpos-de-prova foram colocados em uma mufla até atingirem a temperatura de 300°C, onde permaneceram por 30 minutos. Após essa etapa os corpos-de-prova foram retirados da mufla e imersos diretamente em uma cuba com água a temperatura ambiente e corrente até atingirem a temperatura ambiente. Foi aplicado apenas um ciclo de choque térmico. Para os outros quatro corpos de prova foram adotados o mesmo procedimento, variando apenas a temperatura da mufla que passou no segundo caso a ser de 600°C e terceiro caso de 900°C.

Para os corpos-de-prova contendo apenas água foram realizados os mesmos procedimentos. Após a finalização do primeiro e único ciclo térmico os corpos de prova foram submetidos ao teste de flexão à temperatura ambiente. Os resultados apresentam-se na tabela 26 na página seguinte gráfico 13.

Tabela 26– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão com e sem resina de Al_2O_3

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T. 300°C	24,8/27,5	127,3	14,7
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,9/27,6	100,4	11,6
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,3/27,6	88,7	10,2
CP4 (Resina Al_2O_3) C.T. 300°C	24,7/27,1	144,8	16,7
CP5 (Resina Al_2O_3) C.T. 300°C	24,5/28,4	156,7	18,0
CP6 (Resina Al_2O_3) C.T. 600°C	24,9/27,8	138,4	16,0
CP7 (Resina Al_2O_3) C.T. 600°C	24,7/27,9	142,3	16,4
CP8 (Resina Al_2O_3) C.T. 900°C	24,7/27,9	121,9	14,0
CP9 (Resina Al_2O_3) C.T. 900°C	24,7/27,9	128,4	14,8

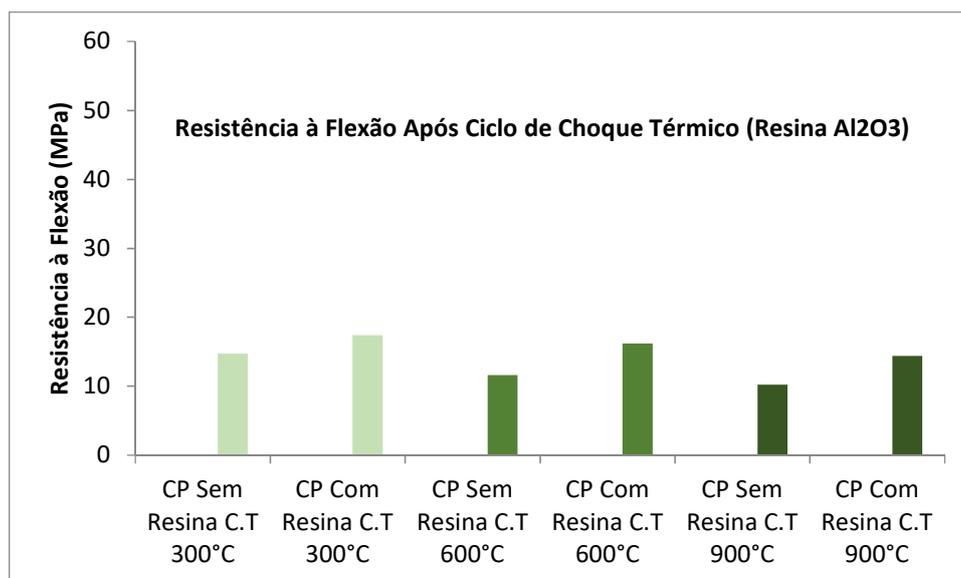


Gráfico 13– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de Al₂O₃ após Choque Térmico

Assim é possível constatar claramente que os corpos de prova contendo resina após o ciclo de choque térmico apresentaram uma melhor resistência (cerca de 25% maior) à flexão a temperatura ambiente comparados com os corpos de prova sem resina, indicando uma maior resistência ao dano por choque térmico.

4.7.1 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Al₂O₃ após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Seguindo o mesmo procedimento já adotado, a tabela 27 e o gráfico 14 na página seguinte ilustram o comportamento dos corpos de prova do concreto BTC com e sem resina de Al₂O₃ após o ciclo de choque térmico.

Tabela 27– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs BTC, após Choque Térmico com e sem resina de sem resina de Al_2O_3 e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	24,5/27,1	118,9	13,7
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,6/27,4	92,3	10,6
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,2/27,9	70,7	8,1
CP4 (Resina Al_2O_3) C.T. 300°C	24,2/27,6	138,9	16,0
CP5 (Resina Al_2O_3) C.T. 300°C	24,3/27,6	143,5	16,5
CP6 (Resina Al_2O_3) C.T. 600°C	24,4/27,4	128,9	14,8
CP7 (Resina Al_2O_3) C.T. 600°C	24,1/27,3	126,4	14,6
CP8 (Resina Al_2O_3) C.T. 900°C	24,4/27,7	115,6	13,3
CP9 (Resina Al_2O_3) C.T. 900°C	24,9/27,8	119,8	13,8

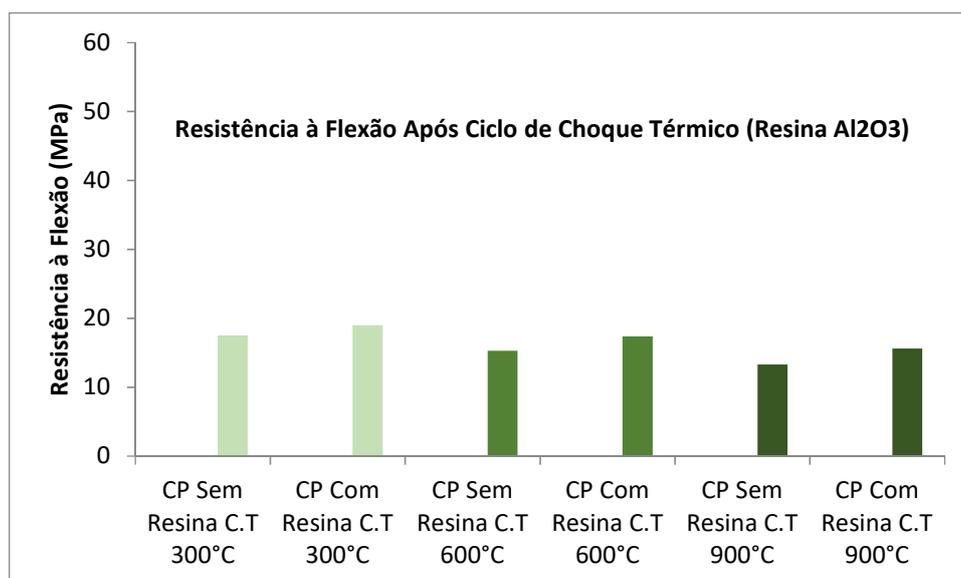


Gráfico 14 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos BTC com e sem a resina de Al₂O₃ após Choque Térmico

65

Através da análise dos resultados, também ficou evidenciado que os corpos-de-prova dos concretos BTC com resina apresentaram uma melhor resistência à flexão quando comparado com os corpos-de-prova sem resina e, portanto, maior resistência ao dano por choque térmico.

4.7.2 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Al₂O₃ após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Os corpos de prova analisados agora foram os referentes aos concretos SC. Os resultados encontram-se na tabela 28 e gráfico 15 na página seguinte.

Tabela 28– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, com e sem resina de Al₂O₃ após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T. 300°C	24,95/27,5	140,9	16,2
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,3/27,7	115,6	13,3
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,1/27,5	98,0	11,3
CP4 (Resina Al₂O₃) C.T. 300°C	24,0/27,1	151,8	17,5
CP5 (Resina Al₂O₃) C.T. 300°C	24,1/27,9	148,7	17,1
CP6 (Resina Al₂O₃) C.T. 600°C	24,0/27,2	141,9	16,3
CP7 (Resina Al₂O₃) C.T. 600°C	24,9/27,6	140,8	16,2
CP8 (Resina Al₂O₃) C.T. 900°C	24,5/27,4	132,8	15,3
CP9 (Resina Al₂O₃) C.T. 900°C	24,8/27,6	127,9	14,7

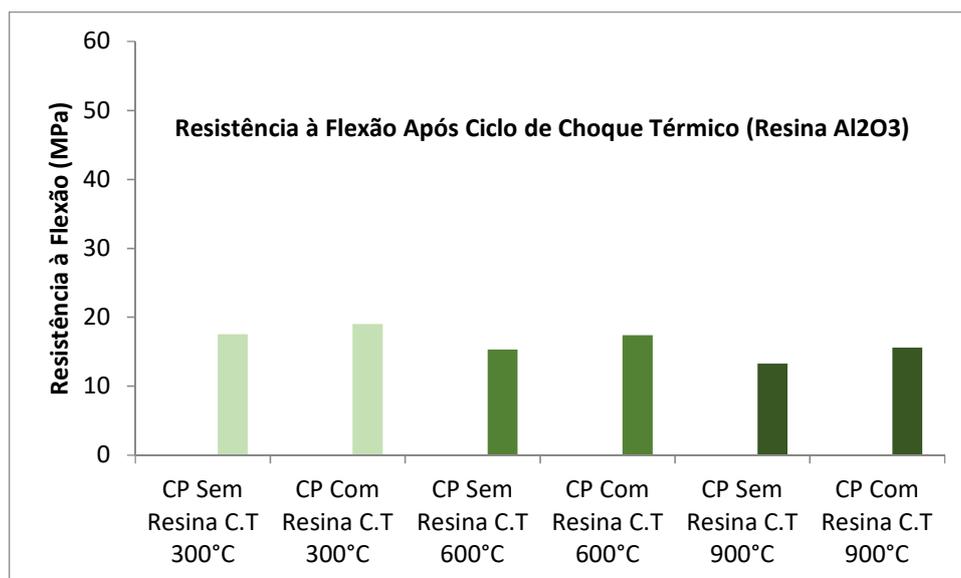


Gráfico 15– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de Al₂O₃ após Choque Térmico

Mais uma vez fica clara a melhora na resistência à flexão com os concretos apresentando a resina em sua formulação. Nota-se, em específico, uma retenção de resistência mecânica de aproximadamente 35% maior nos corpos-de-prova que passaram pelo choque térmico de 900°C, uma vez que o concreto SC com resina apresentou uma média de resistência no valor de 15MPa, enquanto que o concreto SC sem resina apresentou uma resistência de 11 Mpa.

4.7.3 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de MgO após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Os corpos de prova analisados foram os concretos UBTC, porém com a resina de MgO. A tabela 29 e o gráfico 16 na página seguinte ilustram os resultados.

Tabela 29 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, com e sem a resina de MgO após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	24,4/27,1	134,4	15,5
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,7/26,7	112,3	13,0
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,1/27,8	100,7	11,6
CP4 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,0/27,3	151,3	17,4
CP5 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,3/27,8	158,9	18,3
CP6 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,1/26,4	144,5	16,6
CP7 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,0/27,2	139,8	16,1
CP8 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,1/27,3	128,4	15,0
CP9 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,9/27,3	130,7	15,1

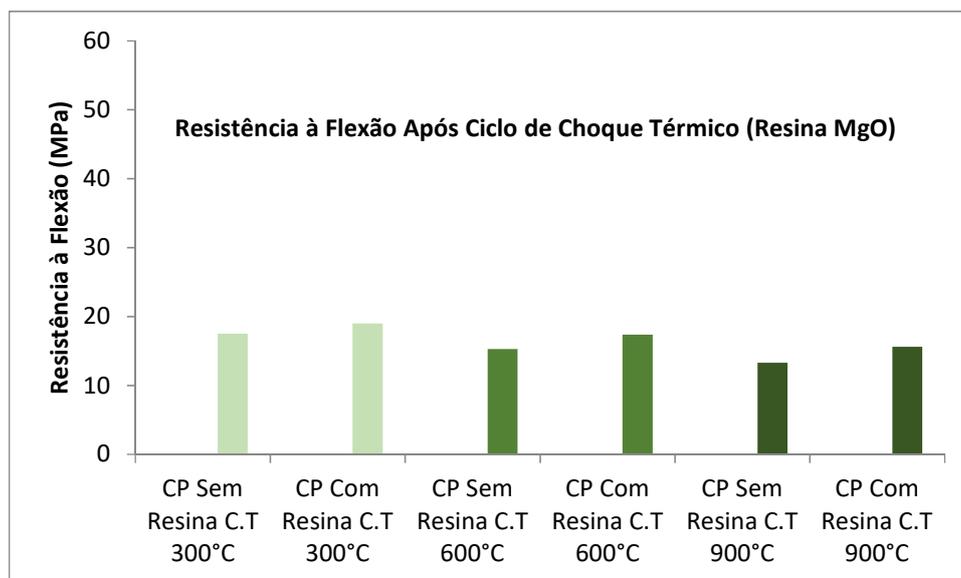


Gráfico 16 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de MgO após Choque Térmico

Através do gráfico 14 fica evidente a maior resistência ao dano por choque térmico com a presença de resina de MgO no concreto UBTC.

4.7.4 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de MgO após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Os corpos de prova analisados nesse momento foram os de concretos BTC contendo a resina de MgO. Na tabela 30 e gráfico 17 na página seguinte encontram-se os resultados.

Tabela 30 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs BTC, com e sem a resina de MgO após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	24,5/27,1	112,7	13,0
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,6/27,4	89,1	10,6
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,2/27,9	73,4	10,3
CP4 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,2/27,6	131,4	15,1
CP5 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,3/27,6	138,6	16,0
CP6 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,4/27,4	121,3	14,0
CP7 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,1/27,3	118,7	13,7
CP8 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,4/27,7	94,6	10,9
CP9 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,9/27,8	99,8	11,5

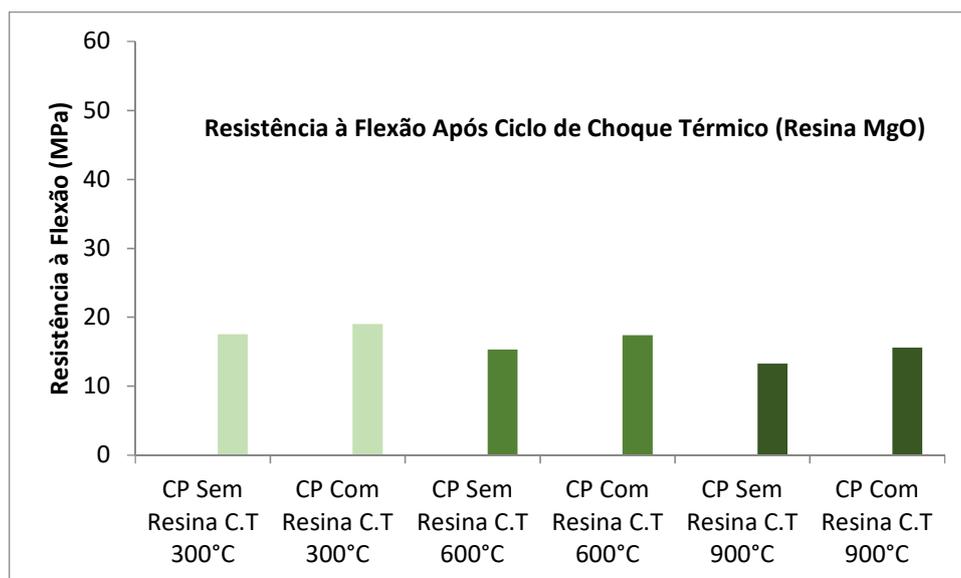


Gráfico 17 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos BTC com e sem resina de MgO, após Choque Térmico

Em específico para os corpos-de-prova dos concretos BTC com e sem resina de MgO a mudança na variação da resistência menor, porém ainda sim perceptível da maior resistência ao dano por choque térmico.

4.7.5 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de MgO após Ensaio de Danos por Choque Térmico

Os corpos de prova analisados agora foram os referentes aos concretos SC com e sem resina de MgO após um ciclo de choque térmico. Os resultados encontram-se na tabela 31 e gráfico 18 na página seguinte.

Tabela 31– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, com e sem resina de MgO após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	24,2/28,1	151,7	17,5
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,8/27,6	132,6	15,3
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,3/26,8	115,4	13,3
CP4 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,8/27,4	167,9	19,3
CP5 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,0/27,5	161,7	18,6
CP6 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,3/27,9	151,8	17,5
CP7 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,6/27,5	150,2	17,3
CP8 (Resina MgO) C.T. 900°C	23,7/26,8	139,4	16,0
CP9 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,9/27,0	133,0	15,3

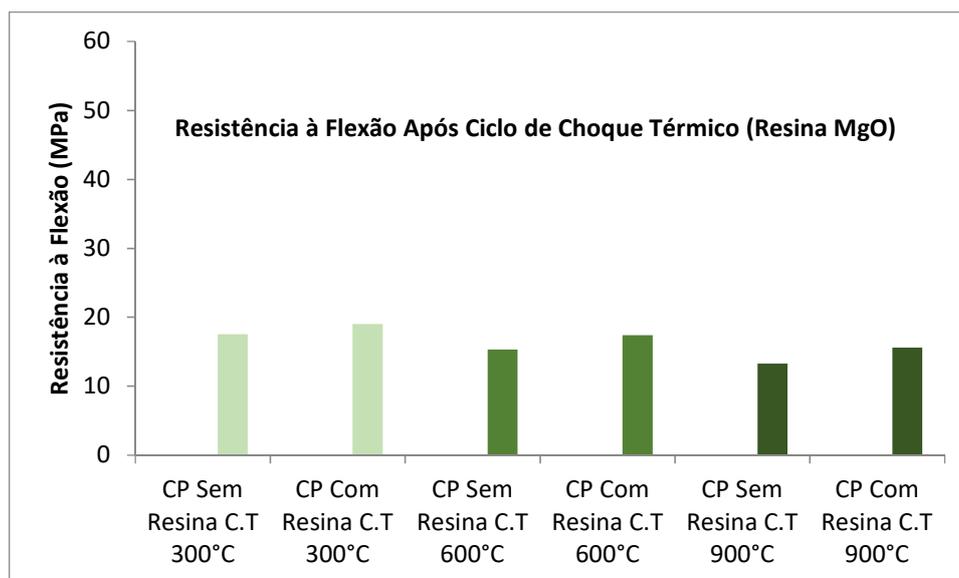


Gráfico 18 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de MgO após Choque Térmico

Como ocorrido para os concretos SC com resina de Al_2O_3 , os concretos SC com resina MgO apresentaram maiores valores de resistência à flexão quando expostos ao choque térmico comparados com os concretos BTC e UBTC. Através do gráfico 18 fica evidente a maior resistência ao dano por choque térmico com a presença de resina de MgO no concreto SC.

4.7.6 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (UBTC) sem Resina e Concretos Refratários (UBTC) com Resina de Cr_2O_3 após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Os corpos de prova de UBTC com e sem resina de Cr_2O_3 passaram por um ciclo de choque térmico conforme o procedimento já adotado. A tabela 32 e o gráfico 19 na página seguinte ilustram esse processo.

Tabela 32– Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs UBTC, com e sem resina de Cr_2O_3 após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	23,8/26,9	129,8	14,9
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,3/27,9	112,3	13,0
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	23,9/27,4	103,4	11,9
CP4 (Resina Cr_2O_3) C.T. 300°C	24,3/27,8	143,2	16,5
CP5 (Resina Cr_2O_3) C.T. 300°C	24,1/27,0	152,3	17,5
CP6 (Resina Cr_2O_3) C.T. 600°C	24,0/27,1	147,8	17,0
CP7 (Resina Cr_2O_3) C.T. 600°C	23,7/28,1	127,7	14,7
CP8 (Resina Cr_2O_3) C.T. 900°C	23,5/28,8	132,4	15,2
CP9 (Resina Cr_2O_3) C.T. 900°C	24,6/27,4	133,1	15,3

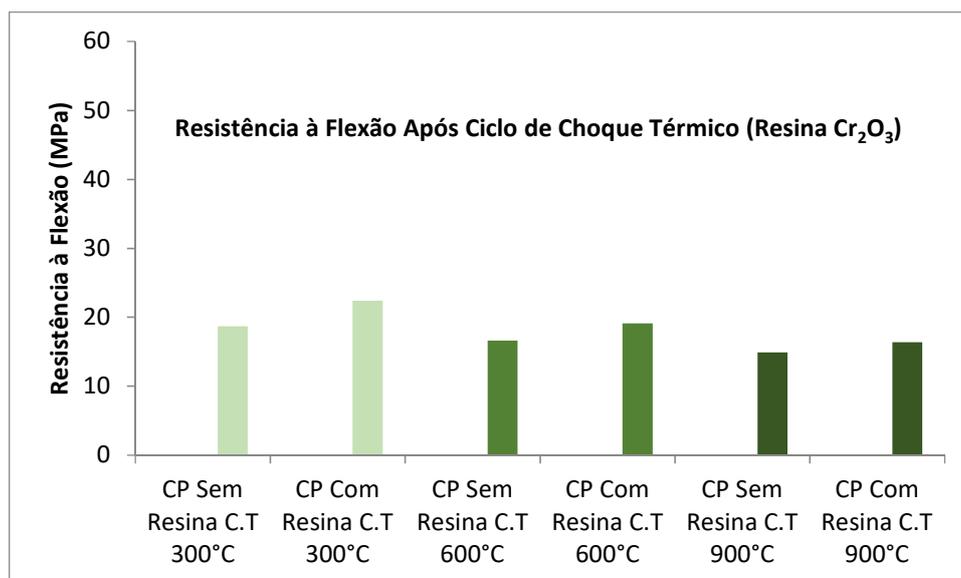


Gráfico 19– Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos UBTC com e sem a resina de Cr₂O₃ após Choque Térmico

Como já observado anteriormente nota-se claramente um aumento significativo na resistência à flexão nos corpos de prova que apresentavam resina em sua composição.

4.7.7 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (BTC) sem Resina e Concretos Refratários (BTC) com Resina de Cr₂O₃ após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Seguindo os mesmos procedimentos, na tabela 33 e gráfico 20 encontram-se os valores das resistências à flexão após um ciclo de choque térmico.

Tabela 33 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs BTC, com e sem resina de Cr₂O₃ após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T. 300°C	24,9/27,3	110,8	12,8
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,7/26,9	87,6	10,1
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,8/27,5	70,2	8,1
CP4 (Resina Cr₂O₃) C.T. 300°C	24,4/27,1	130,3	15,0
CP5 (Resina Cr₂O₃) C.T. 300°C	24,2/27,9	139,4	16,0
CP6 (Resina Cr₂O₃) C.T. 600°C	24,5/27,1	118,3	13,6
CP7 (Resina Cr₂O₃) C.T. 600°C	24,9/28,1	119,1	13,7
CP8 (Resina Cr₂O₃) C.T. 900°C	24,6/27,3	87,5	10,1
CP9 (Resina Cr₂O₃) C.T. 900°C	24,1/27,9	83,4	9,6

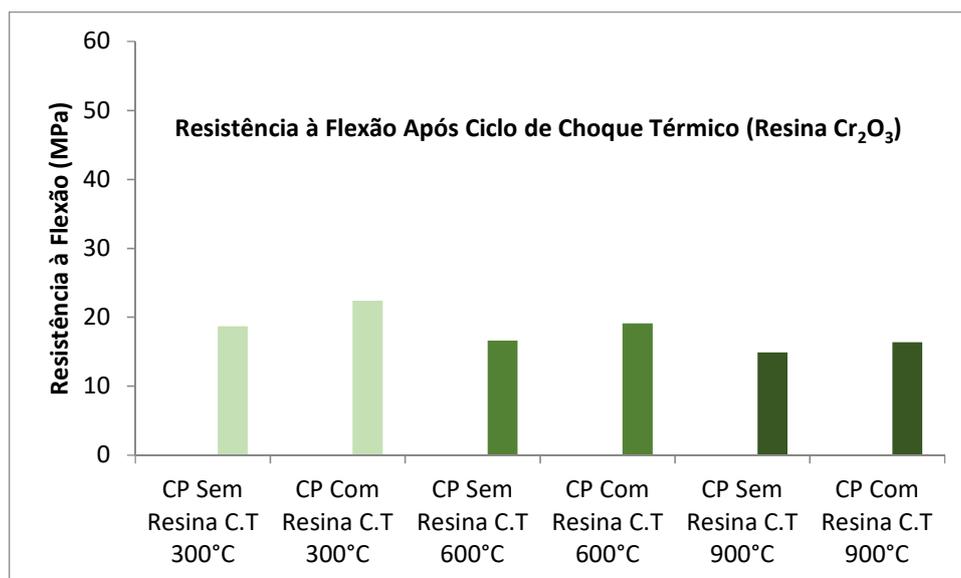


Gráfico 20 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos BTC com e sem a resina de Cr₂O₃ após Choque Térmico

Mais um caso constatado em que os corpos de prova dos concretos BTC apresentam valores mais baixos de resistência à flexão, porém os corpos-de-prova que apresentam a resina de Cr₂O₃ em sua composição apresentam valores maiores de resistência quando comparados aos corpos-de-prova sem resina.

4.7.8 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente: Concretos Refratários (SC) sem Resina e Concretos Refratários (SC) com Resina de Cr₂O₃ após Ensaios de Danos por Choque Térmico

Conforme já esperado devido aos resultados apresentados em outros ensaios, os corpos de prova dos concretos SC apresentaram os maiores resultados de resistência à flexão, sendo que os corpos de prova com resina de Cr₂O₃ se sobressaíram quando comparados aos corpos de prova sem resina. A tabela 34 e o gráfico 21 ilustram esse processo.

Tabela 33 – Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs SC, com e sem resina de Cr₂O₃ após Choque Térmico e suas respectivas Resistências à Flexão

Corpo de Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1 (Sem Resina) C.T 300°C	24,8/28,3	162,3	18,7
CP2 (Sem Resina) C.T. 600°C	24,3/27,1	144,3	16,6
CP3 (Sem Resina) C.T. 900°C	24,4/26,5	129,3	14,9
CP4 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,2/27,1	189,4	21,8
CP5 (Resina MgO) C.T. 300°C	24,7/27,3	199,2	23,0
CP6 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,5/27,4	167,8	19,3
CP7 (Resina MgO) C.T. 600°C	24,2/27,3	164,3	19,0
CP8 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,9/27,4	144,5	16,6
CP9 (Resina MgO) C.T. 900°C	24,3/27,3	140,8	16,2

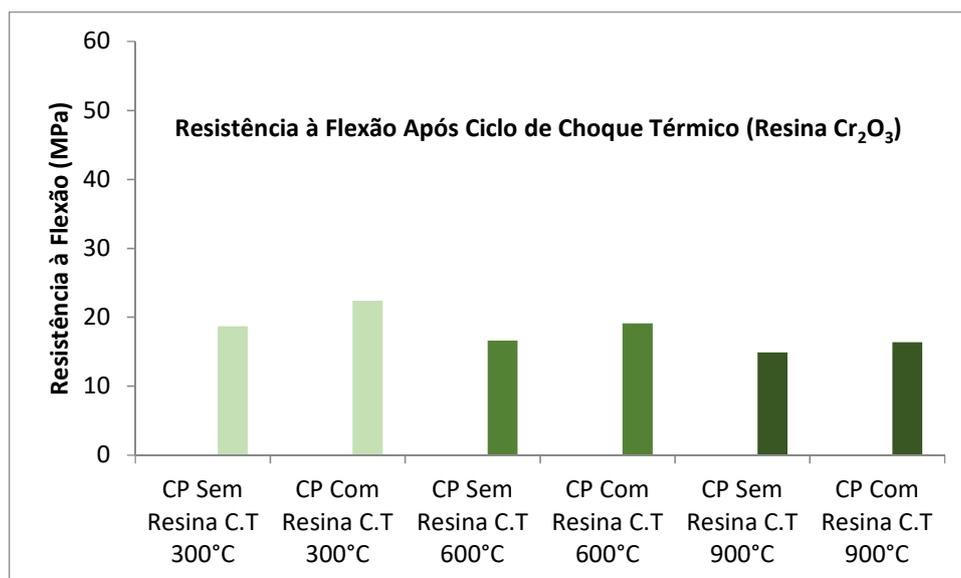


Gráfico 21 – Valores das Resistências à Flexão Ambiente em MPa para os concretos SC com e sem a resina de Cr₂O₃ após Choque Térmico

Analisando-se os gráficos propostos acima e interpolando-se para uma média deles foi obtida a tabela 35 que revela primeiramente que os concretos (SC) apresentaram os maiores valores para resistência à flexão. Além disso, os concretos refratários que apresentavam a resina de Cr₂O₃ em sua composição foram os que demonstraram um melhor comportamento frente aos danos por choque térmico a 300°C, 600° e 900°.

Tabela 35 – Análises das Resistências à Flexão dos diferentes tipos de CPs e Resinas

UBTC	RESINA DE Al ₂ O ₃		
CT 300°C	17,3MPa	17,8MPa	17,0MPa
C.T 600°C	16,2MPa	16,3MPa	15,9MPa
CT 900°C	14,4MPa	15,0MPa	15,2MPa

BTC	RESINA DE MgO		
CT 300°C	16,2MPa	15,5MPa	15,5MPa
C.T 600°C	14,7MPa	13,9MPa	13,6MPa
CT 900°C	13,5MPa	11,2MPa	9,8MPa

SC	RESINA DE Cr ₂ O ₃		
CT 300°C	17,3MPa	18,9MPa	22,4MPa
C.T 600°C	16,2MPa	17,4MPa	19,1MPa
CT 900°C	15,0MPa	15,6MPa	16,4MPa

Tabela 35 – Análises das Resistências à Flexão dos diferentes tipos de CPs e Resinas

4.8 Análise Qualitativa dos Corpos-de-Prova após o Dano Por Choque Térmico

Na figura 6 na página seguinte mostra os corpos de prova após realização do ensaio por dano de choque térmico à 900°C. Nessa figura s é possível observar as fissuras (trincas) apresentadas. Observa-se ainda que os corpos de prova dos concretos (SC) com resina de Al₂O₃ apresentam uma quantidade consideravelmente menor de fissuras quando comparados com o outro corpo de prova (SC com água). Isso vem reforçar que esses tipos de concretos

venham a ter uma maior resistência ao dano por choque térmico, como foi claramente observado nos testes de resistência realizados.



Figura 6 – Corpos-de-Prova com e Sem Resina Após Choque Térmico

4.9 Determinação do Módulo de Elasticidade pela Técnica de Excitação Por Impulso

O módulo de elasticidade de um material está diretamente relacionado à resistência a deformação elástica ou em outras palavras a rigidez do mesmo. Como consequência o módulo de elasticidade está diretamente relacionado com as forças inter-âtomicas dos materiais. Um fator importante é que o módulo de elasticidade tende a diminuir com o aumento de temperatura.

Para esse ensaio em específico foram produzidos no total nove corpos-de-prova dos três tipos de concretos estudados (UBTC, BTC e SC) e para cada um dos tipos utilizou-se das três resinas diferentes (Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3). Foi ainda produzido um décimo corpo-de-prova contendo apenas água em sua formulação. O equipamento utilizado para esse ensaio foi o IMCE RFDA HT1600 mostrado na figura 7. O ensaio foi realizado com uma rampa de temperatura até 1500°C ($5^\circ\text{C}/\text{minuto}$) e resfriamento na mesma taxa.



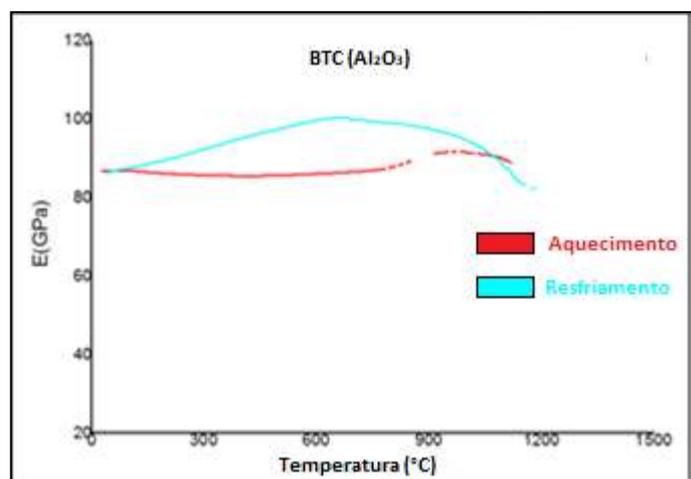
Figura 7 – Equipamento para Determinação do Módulo Elástico pela Técnica de Excitação por Impulso (RFDA HT1600)

Todos os corpos de prova após moldados passaram por um processo de secagem e posterior sinterização segundo a rampa de temperatura já mencionada nesse trabalho (tabela 16).

Os gráficos abaixo ilustram a variação do módulo de elasticidade para cada tipo de concreto e resina estudados.

BTC (Al_2O_3) e BTC (Água)

No gráfico 22, na página seguinte, apresenta a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos-de prova de BTC com e sem Resina de Al_2O_3 .



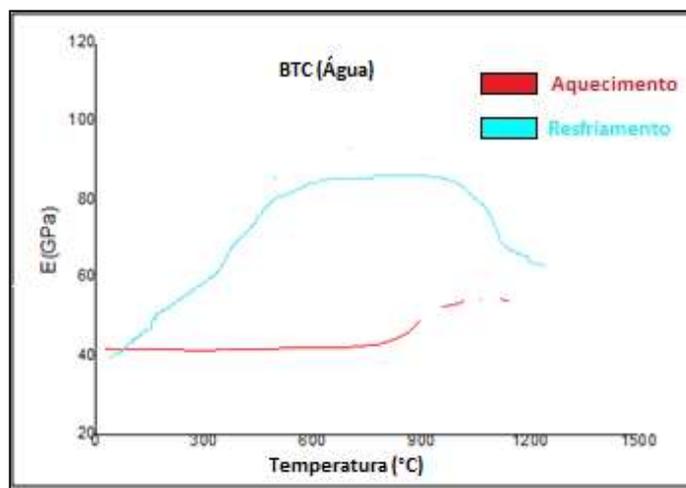


Gráfico 22– Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos de Prova de BTC com e sem Resina de Al_2O_3

Nota-se através da análise desse gráfico uma variação completamente diferente no comportamento do módulo de elástico dinâmico com a temperatura, entre os corpos de prova com e sem resina. No corpo-de-prova com resina a variação dinâmica do módulo elástico, ocorre com pequena área de histerese entre o aquecimento e resfriamento. No entanto, no corpo de prova BTC moldado com água em sua composição ocorre uma histerese acentuada, indicando menor estabilidade químico/mineralógica e microestrutural. O corpo de prova com resina apresenta módulo de elasticidade dinâmico, variando na faixa de 90 GPa no aquecimento e chegando a valores próximos de 100GPa no resfriamento. Por sua vez, para o corpo-de-prova moldado com água, esse valor não chega a 50GPa no aquecimento, mas ultrapassa 80GPa no resfriamento.

Isso mostra uma instabilidade da microestrutura com uma aparente re-sinterização no resfriamento, indicativo de formação de fase líquida em alta temperatura, a qual ao se distribuir e solidificar durante o resfriamento diminuiu acentuadamente o amortecimento. Estes efeitos na prática podem indicar ajustes de microestrutura e constituição de fases durante o uso, passíveis de comprometer a estabilidade volumétrica do revestimento refratário.

UBTC (Al_2O_3) e UBTC (Água)

No gráfico 23, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos de prova de UBTC com e sem Resina de Al_2O_3

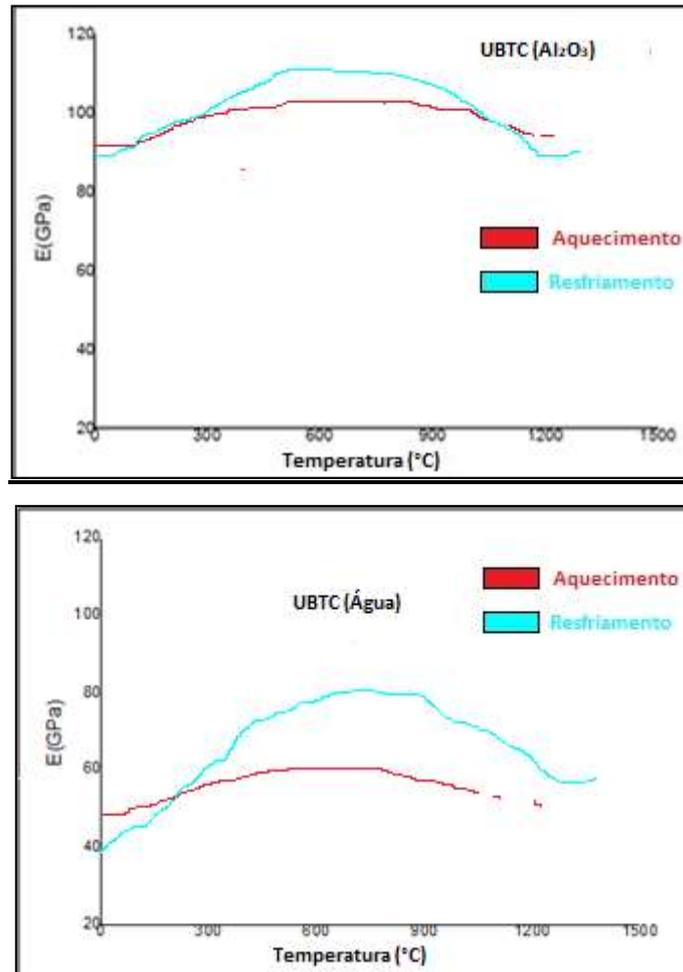


Gráfico 23– Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de UBTC com e sem Resina de Al₂O₃

De modo similar ao que foi notado no gráfico 19 relativo aos BTC, nota-se para os UBTC, uma variação também bem diferente do módulo de elasticidade dinâmico entre os corpos de prova com e sem resina.

O comportamento de histerese segue a mesma tendência, porém a histerese de resfriamento do UBTC sem resina tem área menor do que para o BTC sem resina. Este fato indica um menor desenvolvimento de fase líquida no UBTC, o que pode ser creditado ao menor teor de CaO final. Porém, este fato, parece não ser suficiente para eliminar a instabilidade microestrutural, indicando ainda possíveis efeitos danosos, causados pelo desenvolvimento de fase líquida, mesmo que em pequena proporção. No corpo-de-prova com resina a variação ocorre de maneira mais uniforme entre o aquecimento e resfriamento, no entanto, no corpo de prova com água em sua composição a variação é mais acentuada.

O corpo-de-prova UBTC com resina mostra valores de módulo elástico dinâmico variando na faixa de 100 GPa no aquecimento (um valor maior do que o apresentado nos

corpos-de-prova do concreto BTC com resina) e chegando a valores próximos de 110GPa no resfriamento. Por outro lado, o corpo-de-prova UBTC com água, esse valor não ultrapassa 60GPa no aquecimento, mas no resfriamento ultrapassa 90GPa. Isso mostra também, uma instabilidade microestrutural com uma aparente re-sinterização no resfriamento, indicativo de formação de fase líquida em alta temperatura, a qual ao se distribuir e solidificar durante o resfriamento diminuiu acentuadamente o amortecimento. Estes efeitos na prática podem indicar ajustes de microestrutura e constituição de fases durante o uso, passíveis de comprometer a estabilidade volumétrica do revestimento refratário.

SC (Al_2O_3) e SC (Água)

No gráfico 24, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos de prova de SC com e sem Resina de Al_2O_3

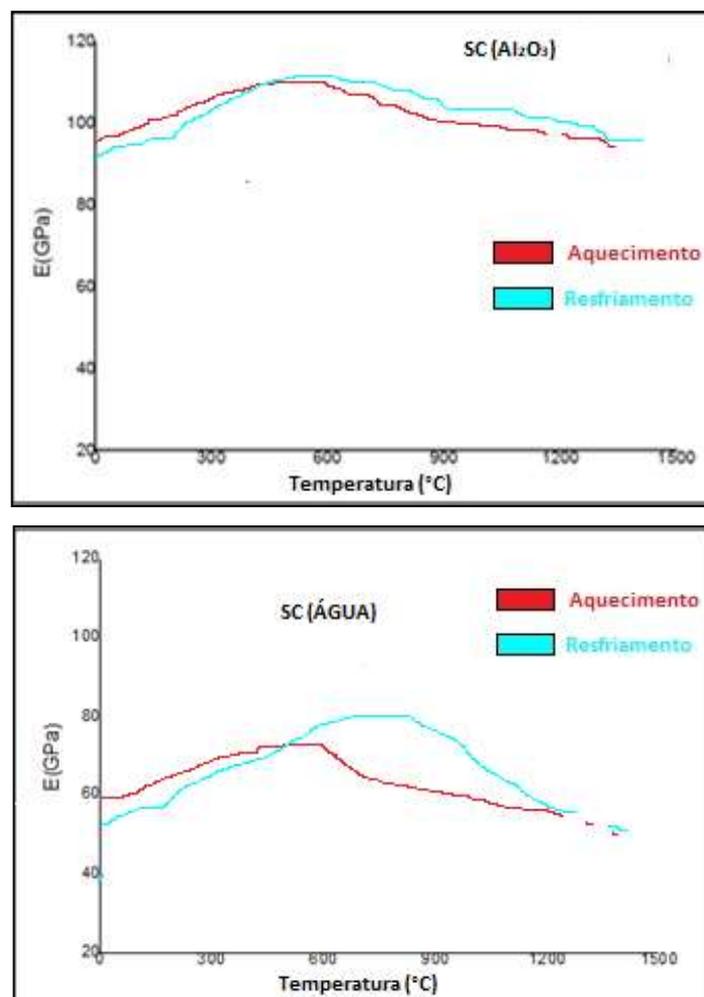


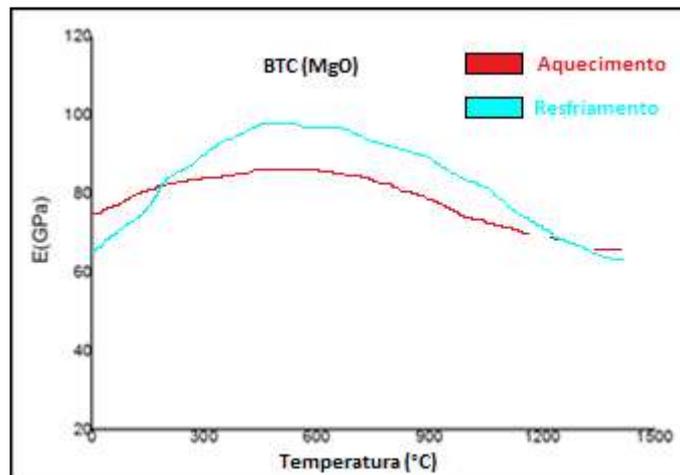
Gráfico 24 – Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de SC com e sem Resina de Al_2O_3

Os corpos-de-prova dos concretos SC com resina de Al_2O_3 foram os que apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade dinâmico entre os todos os tipos de concretos, com magnitude superior a 110GPa. Do mesmo modo o concreto SC moldado com água, apresentou maiores valores de módulo elástico dinâmico. Outro fator importante foi a virtual ausência de histerese, entre as curvas de aquecimento e resfriamento para o concreto SC com resina, que foi a menor dentre todos os tipos de concretos com e sem resina. Este fato indica uma consolidação maior da microestrutura dos concretos SC com resina e também da sua rigidez, fato esse que corrobora os dados obtidos nos testes de resistência à flexão, onde também se obteve uma maior resistência à flexão para os concretos do tipo (SC). A histerese apresentada pelo concreto SC moldado com água foi a menor dentre todos os concretos moldados com água.

Uma análise global dos concretos com e sem resina de Al_2O_3 , indica que a utilização de alumina hidratada ao invés de CAC leva a produção de microestruturas mais estáveis o que se potencializa com a resina.

BTC (MgO) e BTC (Água)

No gráfico 25, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos-de prova de BTC com e sem Resina de MgO.



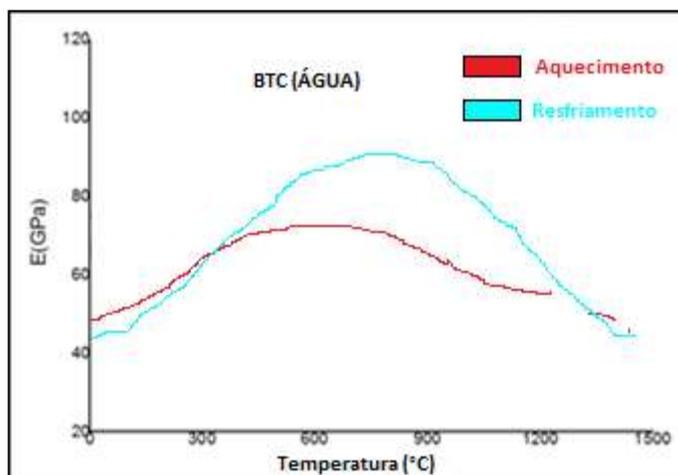
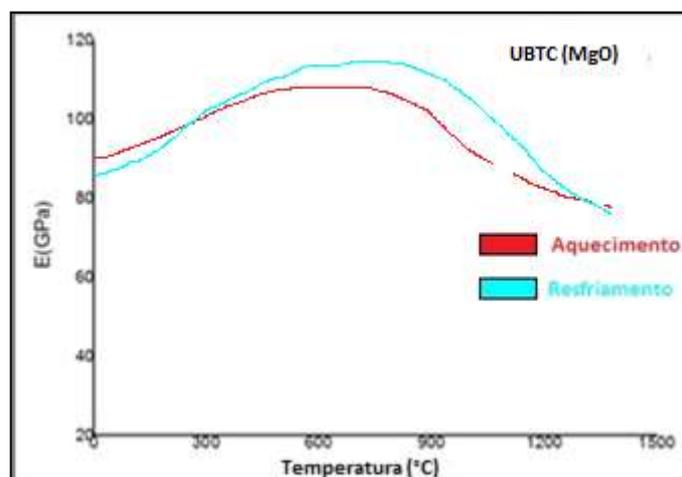


Gráfico 25 – Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de BTC com e sem Resina de MgO

De modo similar ao apresentado anteriormente, os corpos de prova dos concretos BTC moldados com água, apresentam um valor de módulo de elasticidade menor quando comparados aos concretos do tipo BTC moldados com resina de MgO. As histereses apresentadas seguem a mesma tendência independentemente do uso da resina. No entanto, os corpos-de-prova com resina apresentaram mais uma vez uma similaridade entre as curvas de aquecimento e resfriamento. Comprovando assim uma maior estabilidade da microestrutura. Interessantemente a presença de MgO nanométrico, aparentemente não levou a formação de fases menos refratárias(e/ou fase líquida em excesso), no sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ representativo desse concreto. Os valores do módulo elástico dinâmico com a temperatura são também elevados com a moldagem com resina de MgO.

UBTC (MgO) e UBTC (Água)

No gráfico 26, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos de prova de UBTC com e sem Resina de MgO.



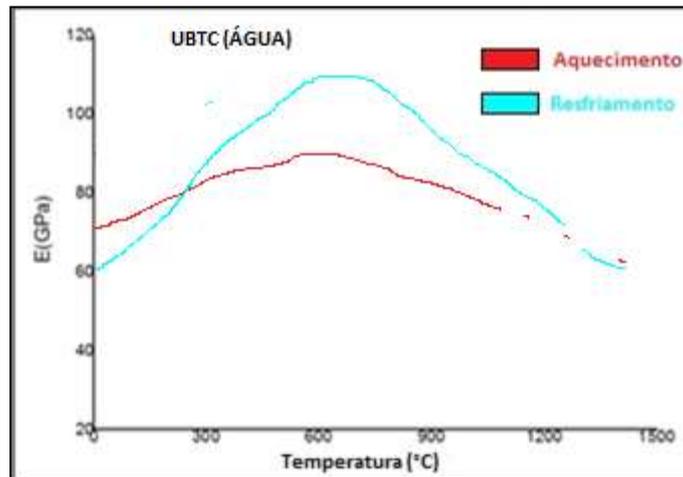
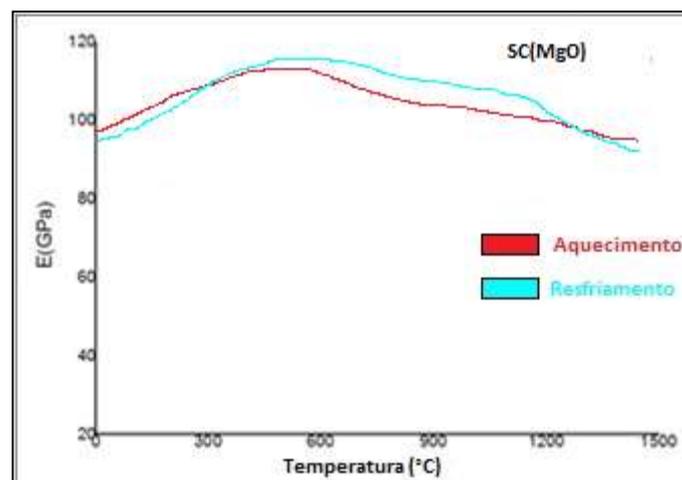


Gráfico 26 – Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de UBTC com e sem Resina de MgO

Fica evidente mais uma vez através da análise do gráfico 26, o maior valor apresentado para o módulo de elasticidade dos corpos de prova que apresentam a resina em sua composição. Os valores de módulo elástico dinâmico para o UBTC com resina de MgO são maiores do que aqueles do BTC com resina de MgO. As histereses seguem também a tendência geral sendo menor para UBTC com resina de MgO do que para BTC com resina de MgO.

SC (MgO) e SC (Água)

No gráfico 27, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos-de prova do tipo SC com e sem Resina de MgO.



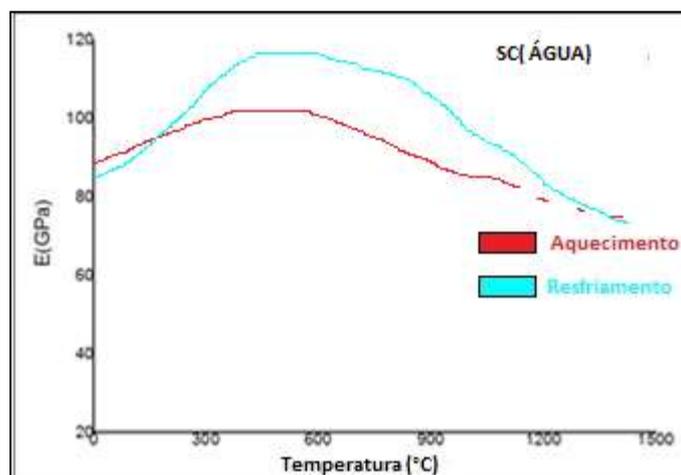
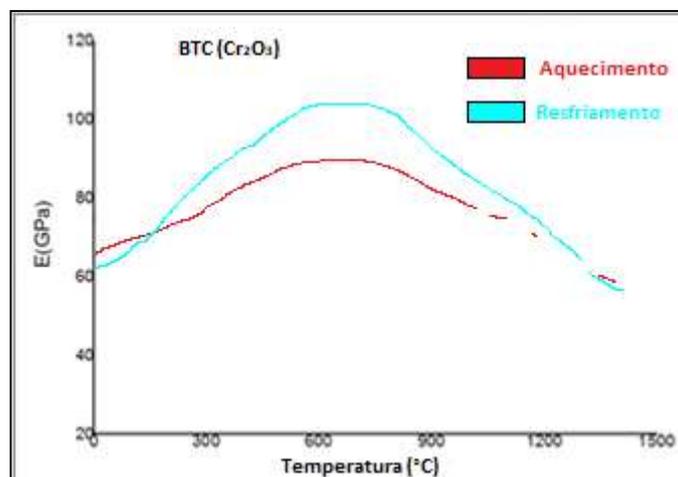


Gráfico 27– Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de SC com e sem Resina de MgO

Assim como ocorreu com os corpos-de-prova dos concretos SC com a resina de Al_2O_3 repetiu-se com as resinas de MgO, onde os resultados dos valores do módulo de elasticidade foram os maiores, variando na faixa de 110 GPa. Outra vez é possível observar a similaridade das curvas de histereses para os corpos-de-prova com resina o que resulta claramente em uma microestrutura mais consolidada.

BTC (Cr_2O_3) e BTC (Água)

No gráfico 28 é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para corpos-de prova de BTC com e sem Resina de Cr_2O_3 .



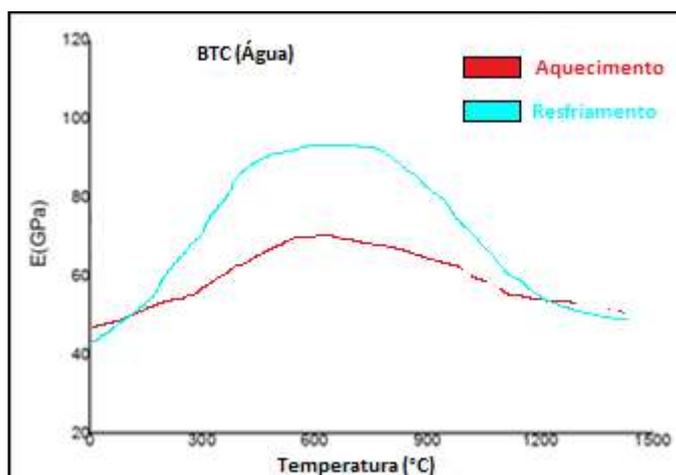


Gráfico 28– Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de BTC com e sem Resina de Cr_2O_3

O comportamento dos valores do módulo elástico dinâmico de apresentado para os corpos-de-prova BTC com resina de Cr_2O_3 foram maiores do que quando comparados com o corpo de prova BTC sem resina. Porém, a sua magnitude foi a menor dentre os diversos concretos contendo resina. Sua variação foi de 60 a 85GPa no aquecimento e de 60 a 100GPa no resfriamento.

Esse comportamento sugere uma menor estabilidade microestrutural comparativamente a todos os tipos de concreto BTC com resina. O comportamento de histerese seguiu a mesma tendência, porém com área ligeiramente maior dentre todos os tipos contendo resina, o que indica o desenvolvimento de quantidade danosa de fase líquida.

UBTC (Cr_2O_3) e UBTC (Água)

No gráfico 29, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade dinâmico com a Temperatura para corpos-de prova de UBTC com e sem Resina de Cr_2O_3 .

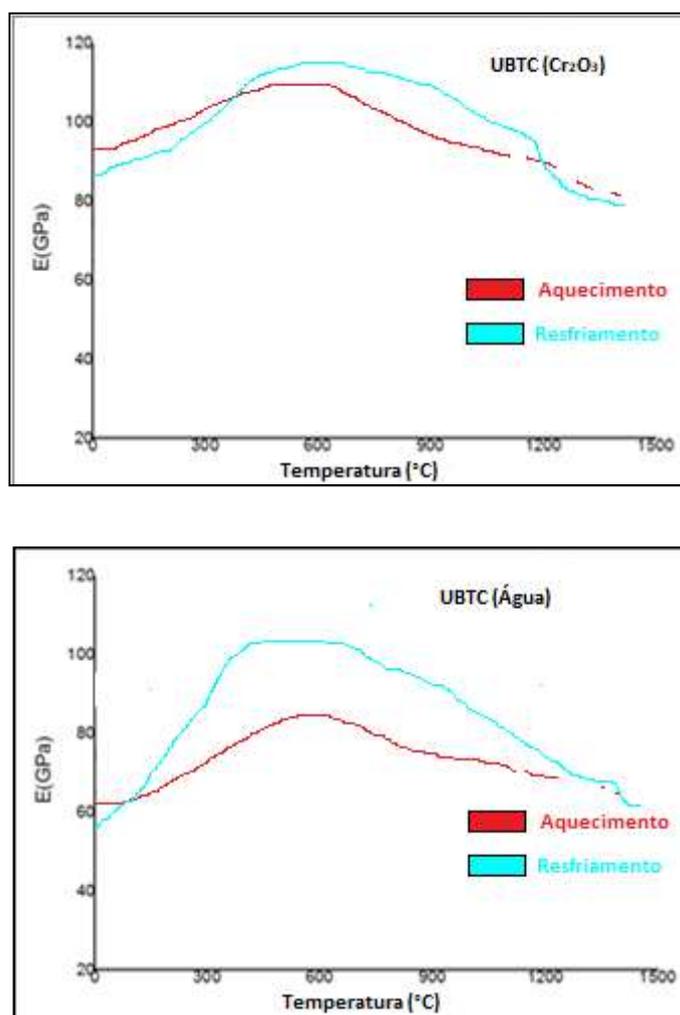


Gráfico 29– Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de Prova de UBTC com e sem Resina de Cr_2O_3

Como já ficou evidenciado o aumento do módulo de elasticidade em amostras com resina, seguindo um padrão onde os valores do módulo aumentam dos concretos UBTC com relação aos BTC, independentemente da resina utilizada. Neste caso do UBTC com resina de Cr_2O_3 , as magnitudes dos valores de módulo elástico dinâmico foram substancialmente maiores do que BTC com resina de Cr_2O_3 . Este fato indica que o maior teor de CaO do BTC desenvolve mais fase líquida em presença de Cr_2O_3 . Porém a menor quantidade de CaO no UBTC não prove efeitos notáveis em presença de Cr_2O_3 .

SC (Cr_2O_3) e SC (Água)

No gráfico 30, é apresentada a variação do Módulo de Elasticidade dinâmico com a Temperatura para corpos-de prova de SC com e sem Resina de Cr_2O_3 .

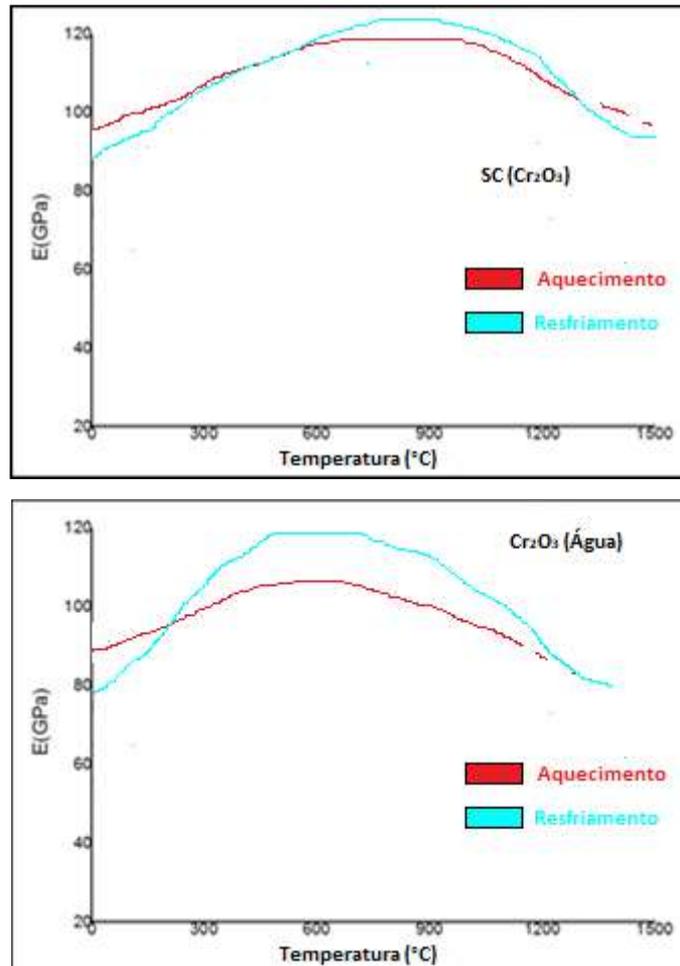


Gráfico 30 – Variação do Módulo de Elasticidade dinâmico com a Temperatura para Corpos-de Prova de SC com e sem Resina de Cr_2O_3 .

Pode-se notar que a mesma situação se repete para o concreto SC com a resina de Cr_2O_3 em relação à variação do módulo elástico dinâmico em função da temperatura. Ou seja, maiores magnitudes e menor histerese comparativamente ao concreto SC moldado com água. Porém, nota-se também que nesse caso que a magnitude do módulo elástico é uma das maiores enquanto que a histerese foi a menor, dentre todos os concretos contendo resinas. Este fato indica uma maior reatividade do Cr_2O_3 com a alumina hidratável, levando a formação de uma microestrutura mais estável e resistente.

4.10 Consolidação da Microestrutura

É importante salientar que em todos os gráficos apresentados do comportamento do módulo elástico dinâmico x temperatura, observa-se um desaparecimento da curva em temperaturas na faixa de 1200°C. A explicação para tal fato é que a técnica é baseada na medida do módulo elástico através de um impulso (impacto) no corpo de prova e as ondas sonoras provocadas por esse impacto são captadas por um microfone ultra-sensível. Nota-

se que independente do tipo de concreto, em temperaturas acima de 1200°C, ocorre um amortecimento (damping). Este fato é indicativo de modificação estrutural no material, provavelmente o aparecimento de piroplasticidade, não ocorrendo registro do valor do módulo de elasticidade pelo equipamento.

De modo a se investigar experimentalmente essa hipótese, foi realizada a rampa de aquecimento por mais de um ciclo dentro do equipamento de excitação por impacto, objetivando promover uma estabilização da microestrutura.

Após quatro ciclos com a rampa de temperatura até 1500°C sob taxa de aquecimento de 5°C/minuto, observou-se que em quase a totalidade das temperaturas observadas, foi possível fazer o registro do módulo de elasticidade.

O Gráfico 31, ilustra o processo para um corpo-de-prova do concreto BTC utilizando-se a resina de Al_2O_3 .

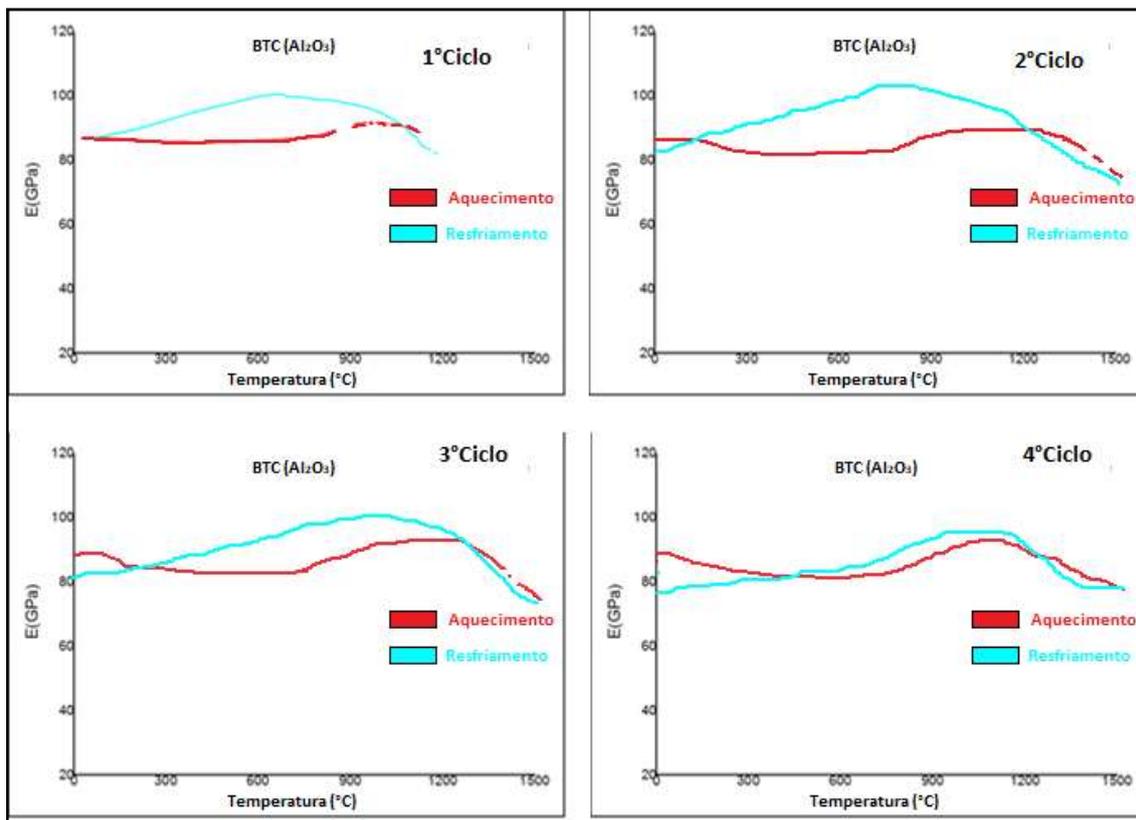


Gráfico 31– Aplicação de quatro ciclos de 1500°C para Consolidação da Microestrutura

Pode-se notar claramente que após o quarto ciclo aquecimento/resfriamento a 1500°C, ocorre uma visível estabilização da microestrutura e por inferência com a composição químico/mineralógica final. Este fato ilustra o que pode ocorrer com as propriedades elásticas do concreto refratário durante o uso. Tal fenômeno, pelo que se pode pesquisar, ainda não foi reportado com esses detalhes na literatura. Em consequência as

publicações versando sobre o comportamento do módulo elástico dinâmico em função da temperatura, de materiais similares, utilizando a mesma técnica de medida também não atentaram para tal ocorrência e seus resultados se referem apenas a uma pseudo-maturação do material. Assim, consideramos que esta é uma contribuição significativa desta Tese.

4.11 Dilatometrias dos Concretos Refratários

Foram realizadas ao todo doze dilatometrias utilizando-se do equipamento RFDA HT 1600, como mostra a figura 8 na página seguinte.

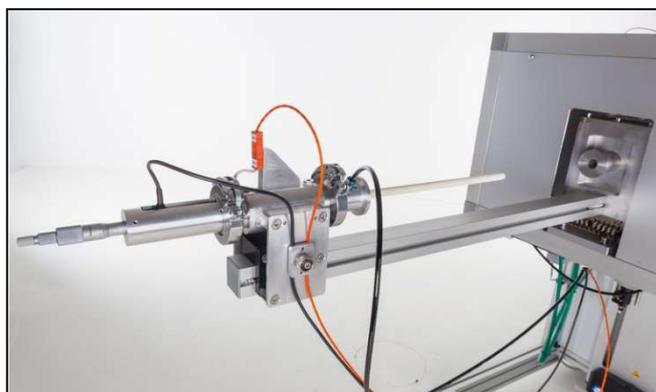


Figura 8 – Dilatômetro RFDA 1600HT

As amostras para dilatometria apresentavam uma polegada de comprimento e secção quadrada de 9 mm.

Foram produzidas amostras dos três tipos de concretos (BTC, UBTC e SC) para cada tipo de resina (Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3) e três amostras sem resina para os três tipos de concretos analisados.

Na página seguinte, são apresentados os gráficos 29, 30, 31 e 32 de dilatometrias para essas amostras.

Pelo gráfico 32, na página seguinte relativo aos concretos BTC, UBTC, e SC moldados com resina de Al_2O_3 , nota-se que a diminuição do teor de cimento, diminui o efeito de retração causado por sinterização e/ou desenvolvimento de fase líquida, que começa a ocorrer a partir de aproximadamente 850°C . Essa diminuição da variação dimensional é importante para condições de uso. Por outro lado não ocorre variação no coeficiente de expansão térmica linear reversível (inclinação das curvas até 850°C) indicando pouco efeito da presença de resina e/ou a utilização de alumina hidratada ou de teores diferentes de CAC.

Nota-se que no BTC a variação dimensional até 850°C foi razoavelmente maior do que para UBTC e SC moldados com resina de Al_2O_3 .

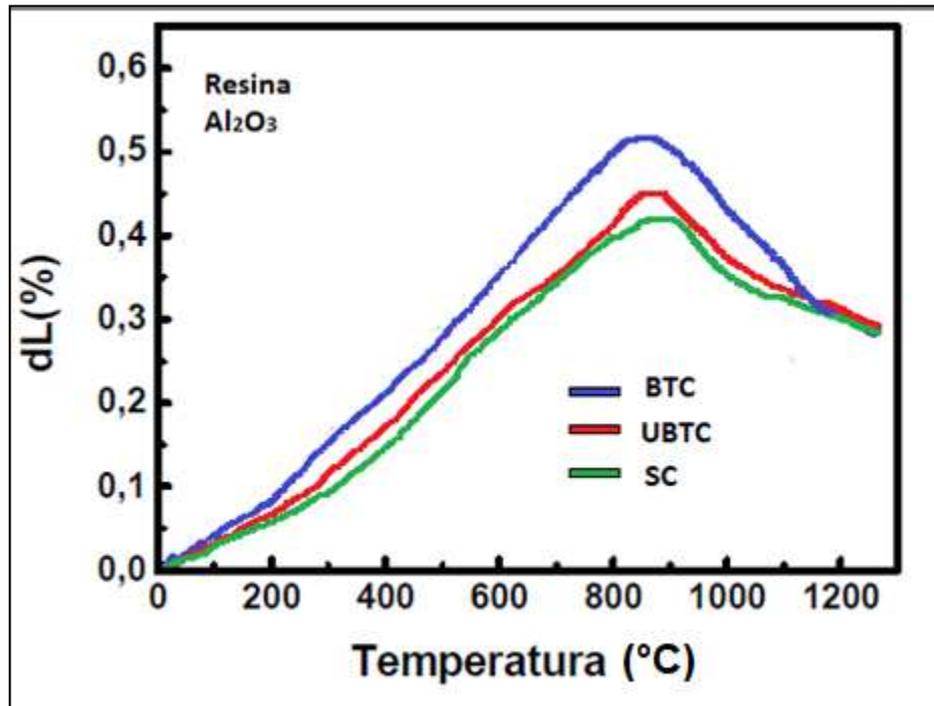


Gráfico 32 – Dilatometria para Amostras com Resina de Al_2O_3

Pelo gráfico 33, na página seguinte, relativo aos concretos BTC, UBTC, e SC moldados com resina de Cr_2O_3 , nota-se também que a diminuição do teor de cimento, diminui o efeito de retração causado por sinterização e/ou desenvolvimento de fase líquida, que começa a ocorrer a partir de aproximadamente 800°C . Essa diminuição da variação dimensional é importante para condições de uso. Nota-se que comparativamente ao concreto BTC com resina de Al_2O_3 , a variação dimensional do BTC com resina Cr_2O_3 é menor.

Nota-se também que a sinterização começa em temperatura ligeiramente menor. De modo similar, não ocorre variação no coeficiente de expansão térmica linear reversível (inclinação das curvas até 800°C), indicando também pouco efeito da presença de resina e/ou a utilização de alumina hidratada, ou de teores diferentes de CAC nos concretos moldados com resina de Cr_2O_3 .

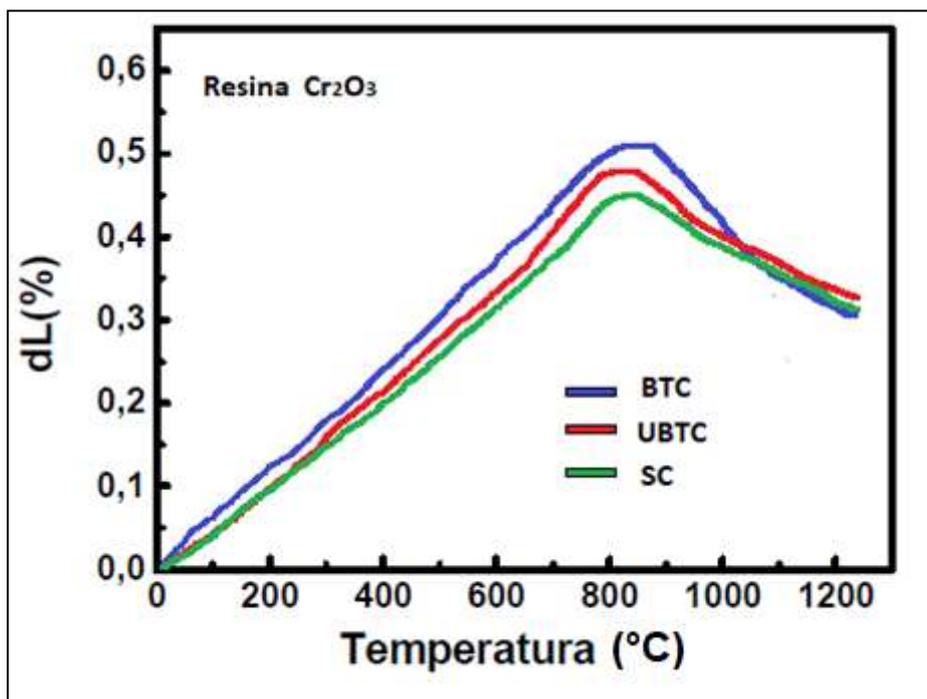


Gráfico 33- Dilatometria para Amostras com Resina de Cr_2O_3

Pelo gráfico 34, na página seguinte, relativo aos concretos BTC, UBTC, e SC moldados com resina de MgO , nota-se também que a diminuição do teor de cimento, diminui o efeito de retração causado por sinterização e/ou desenvolvimento de fase líquida, que começa a ocorrer a partir de aproximadamente 850°C para UBTC e SC mas ocorre a partir de 800°C para o BTC. Essa diminuição da variação dimensional é importante para condições de uso. Nota-se que comparativamente aos concretos com resina de Al_2O_3 , a variação dimensional do BTC até 900°C é menor. Nota-se também, que quando se molda o concreto com resina de MgO , a sinterização começa em temperatura ligeiramente menor 750°C . De modo similar, não ocorre variação no coeficiente de expansão térmica linear reversível (inclinação das curvas até 800°C), indicando também pouco efeito da presença de resina e/ou a utilização de alumina hidratada, ou de teores diferentes de CAC nos concretos moldados com resina de MgO .

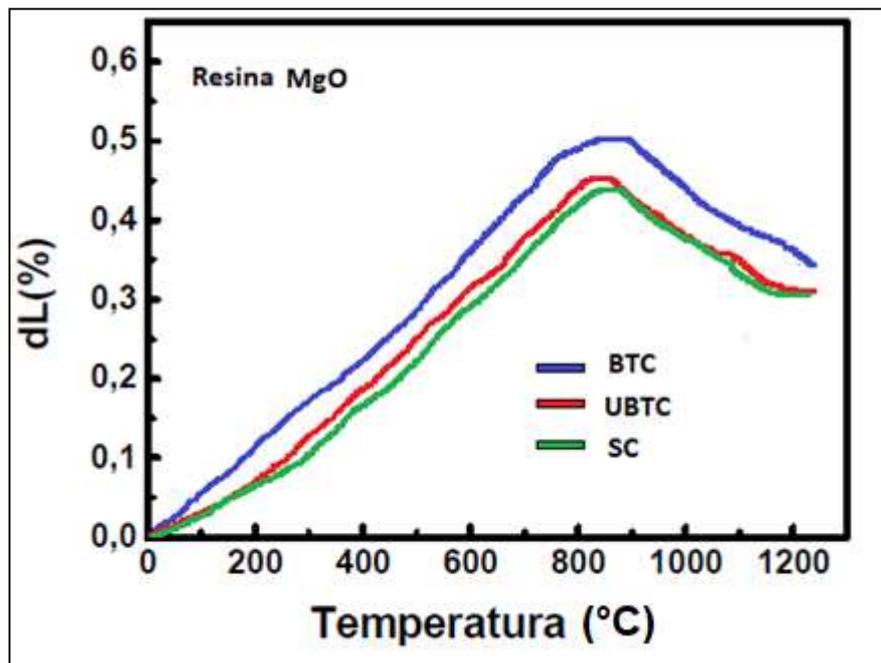


Gráfico 34 – Dilatometria para Amostras com Resina de MgO

Pelo gráfico 35 na página seguinte relativo aos concretos BTC, UBTC, e SC moldados sem resina, nota-se também que a diminuição do teor de cimento, diminui o efeito de retração causado por sinterização e/ou desenvolvimento de fase líquida, que nesse caso começa a ocorrer em temperatura bem menor (700°C), do que para os concretos moldados com resinas. Nota-se que comparativamente aos concretos com resinas, a variação dimensional até 700°C , dos moldados com água é razoavelmente maior e que a retração subsequente ao patamar de expansão é mais brusca. De modo similar, não ocorre variação no coeficiente de expansão térmica linear reversível (inclinação das curvas até 800°C), indicando também pouco efeito da presença de resina e/ou a utilização de alumina hidratada, ou de teores diferentes de CAC. Porém, pela inclinação inicial das curvas percebe-se que os concretos moldados com água apresentam maiores coeficientes de expansão térmica linear reversível até 800°C .

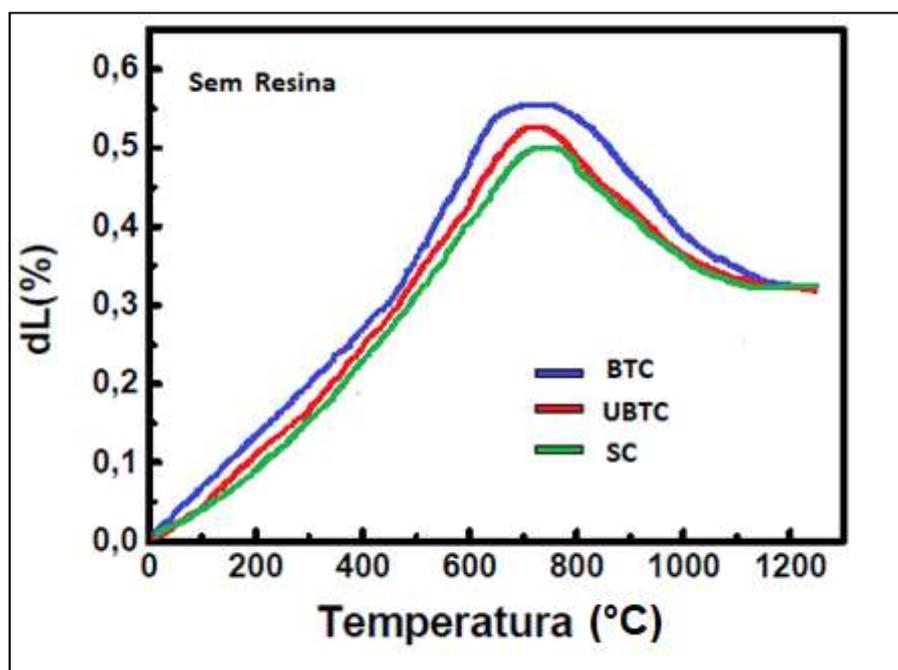


Gráfico 35 – Dilatometria para Amostras Sem Resina

As curvas dilatométricas mostram um comportamento similar entre si, onde as amostras com água apresentam um coeficiente de expansão linear maior que as amostras com resina. Nas amostras com resinas, percebe-se que as amostras do tipo SC são as que apresentam menores valores de coeficiente de expansão linear. É possível analisar que até 700°C ocorre uma expansão do material e acima de 900°C começa ocorrer uma retração dos mesmos, temperatura na qual muito provavelmente inicia-se um processo de sinterização.

4.12 Porosimetria por Injeção de Mercúrio dos Concretos Refratários

Amostras de concretos; BTC, UBTC e SC com e sem as resinas de Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 , foram submetidas à análise de porosimetria por intrusão de mercúrio. As mesmas apresentaram massa de aproximadamente 5,0 gramas, tendo sido previamente secas em estufa na temperatura de 100°C por 24 horas. Os Gráficos 33, 34, 35 e 36 abaixo, ilustram a distribuição de tamanhos e os volumes de poros para cada concreto.

Porosimetria por Intrusão de Mercúrio Após a Queima dos Concretos BTC moldados com resinas; Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3

Pelo gráfico 36 abaixo, pode-se perceber que independente do concreto BTC moldado com as diferentes resinas, o tamanho de poros varia em maior proporção na faixa de 0.05 até 10 μ m. Neste aspecto o tamanho médio de poros ficou em torno de 0.3 μ m para o BTC com resina de Cr₂O₃, enquanto que para o BTC com a resina Al₂O₃ foi de 0.7 μ m e para o BTC com a resina MgO foi de 1.1 μ m. Independente dessa diferença, a literatura indica que poros menores do que 10 μ m não são facilmente penetrados por agentes agressivos. A relativa proximidade entre as curvas indicam um processamento uniforme dos corpos de prova, permitindo também inferir sobre sua microestrutura apropriada para um refratário monolítico denso.

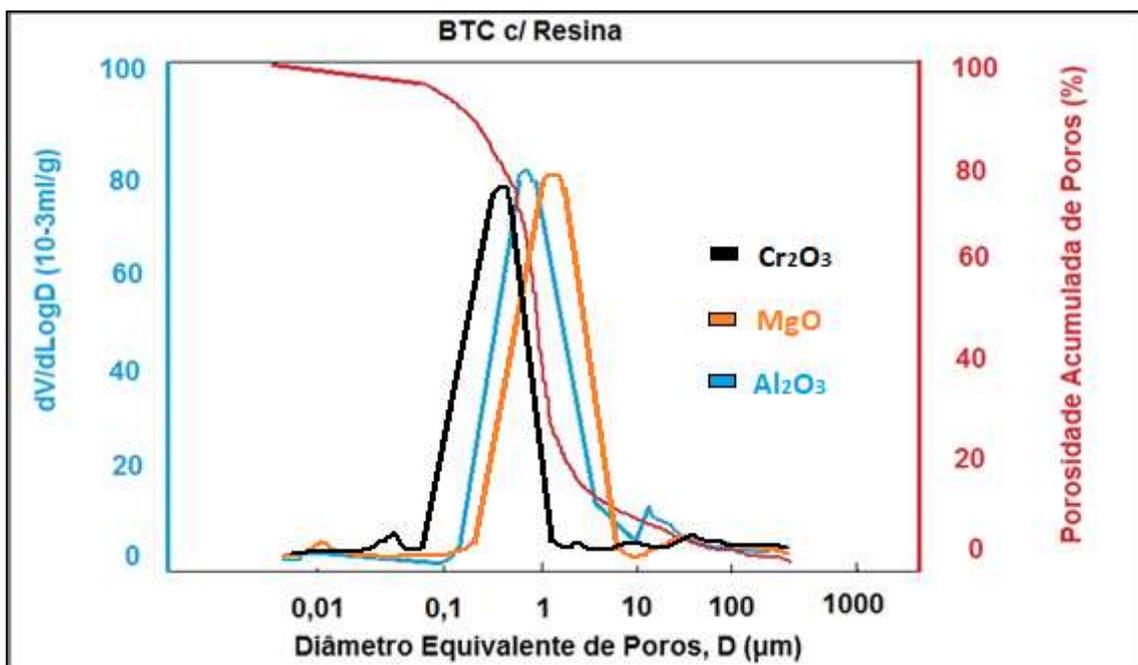


Gráfico 36 – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras de BTC moldadas com as diferentes resinas.

Porosimetria por Intrusão de Mercúrio Após a Queima dos Concretos UBTC moldados com resinas; Al₂O₃, MgO e Cr₂O₃

Pelo gráfico 37 pode-se perceber que independente do concreto UBTC moldado com as diferentes resinas, o tamanho de poros varia de modo mais fechado e de menor tamanho do que para os BTC, apresentando maior proporção na faixa de 0.1 até aproximadamente 3.0 μ m. Neste aspecto, mais uma vez o menor tamanho de poros é apresentado pelo concreto UBTC com resina de Cr₂O₃, cujo tamanho médio de poros ficou em torno de 0.2 μ m. Por sua vez, o UBTC com a resina Al₂O₃ apresentou tamanho médio de poros em torno de 0.5 μ m e

para o UBTC com a resina MgO foi de $0.7\mu\text{m}$. Independente dessa diferença, a literatura indica que poros menores do que $10\mu\text{m}$ não são facilmente penetrados por agentes agressivos. Nota-se uma maior proximidade entre as curvas, indicando um processamento

também uniforme, mas um indicativo de que a diminuição da quantidade de cimento pode ter contribuído para a diminuição do tamanho de poros. Pode-se também inferir sobre sua microestrutura apropriada para um refratário monolítico denso.

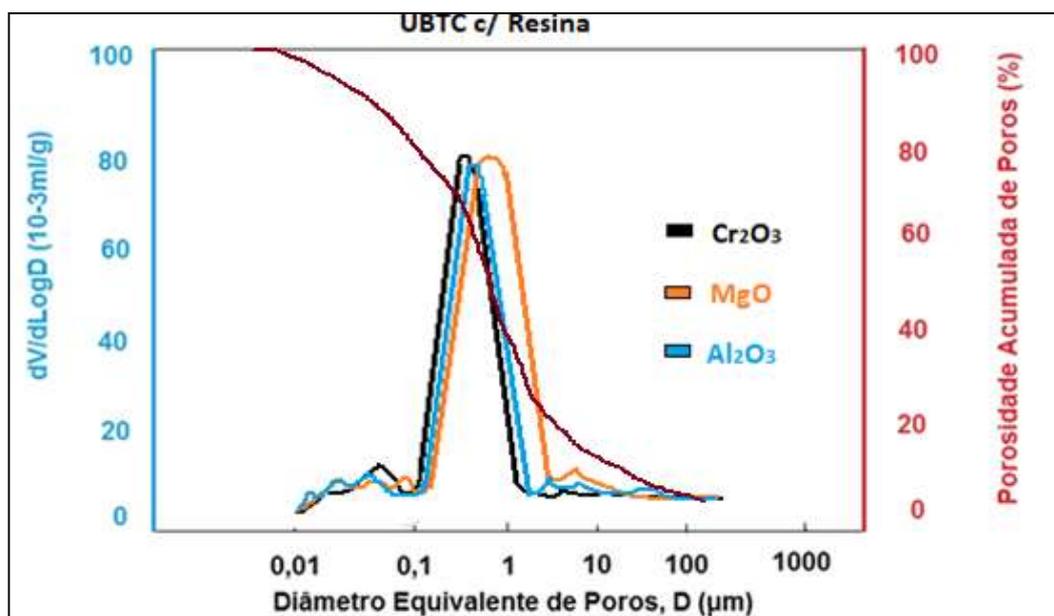


Gráfico 37 – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio em Amostras de UBTC queimados e moldados com as diferentes resinas

Porosimetria por Intrusão de Mercúrio Após a Queima dos Concretos SC moldados com resinas; Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3

Pelo gráfico 38 na página seguinte, podemos perceber que independente do concreto SC moldado com as diferentes resinas, o tamanho de poros varia de modo mais fechado e de menor tamanho do que para os BTC, apresentando maior proporção na faixa de 0.1 até aproximadamente $3.0\mu\text{m}$. Neste aspecto, mais uma vez o menor tamanho de poros é apresentado pelo concreto SC com resina de Cr_2O_3 , cujo tamanho médio de poros ficou em torno de $0.4\mu\text{m}$. Por sua vez, o SC com a resina Al_2O_3 apresentou tamanho médio de poros em torno de $0.8\mu\text{m}$ o mesmo ocorrendo para o SC com a resina MgO . Independente dessa diferença, a literatura indica que poros menores do que $10\mu\text{m}$ não são facilmente penetrados por agentes agressivos. Nota-se uma maior proximidade entre as curvas, dos SC com resina

de Al_2O_3 e MgO . Pode-se concluir também pelo processamento uniforme. Pode-se também inferir sobre sua microestrutura apropriada para um refratário monolítico denso.

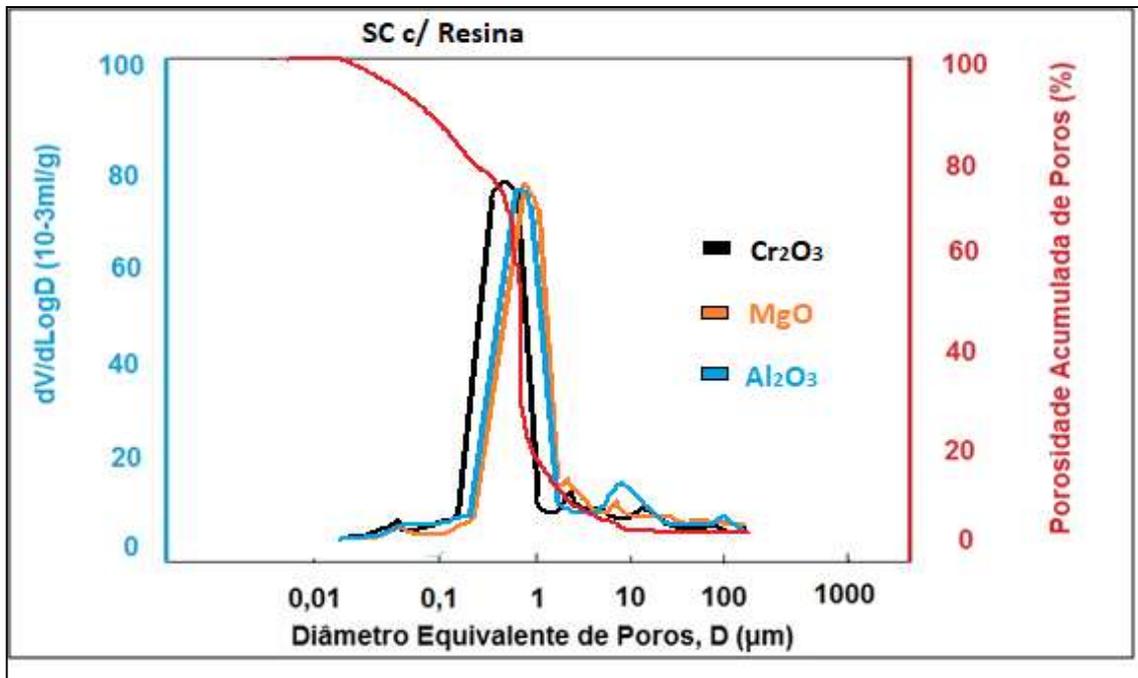


Gráfico 38 – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de Amostras de SC moldados com as diferentes resinas.

Porosimetria por Intrusão de Mercúrio Após a Queima dos Concretos BTC, UBTC e SC moldados sem Resina

Pelo Gráfico 39, pode-se perceber que para os concretos moldados com água, o tamanho de poros varia de modo mais aberto (0.05 até 6.0 μm), do que para os concretos moldados com resina apresentando maior proporção na faixa de 0.1 até aproximadamente 3.0 μm . Neste aspecto, mais uma vez o menor tamanho de poros é apresentado pelo concreto SC (0.1 μm) seguido pelo UBTC (0.3 μm) e pelo BTC(0.8 μm). Independentemente dessa diferença, a literatura indica que poros menores do que 10 μm não são facilmente penetrados por agentes agressivos. Nota-se uma maior proximidade entre as curvas, dos SC com o BTC. Conclui-se assim pelo processamento uniforme.

Pode-se também inferir sobre sua microestrutura apropriada para um refratário monolítico denso.

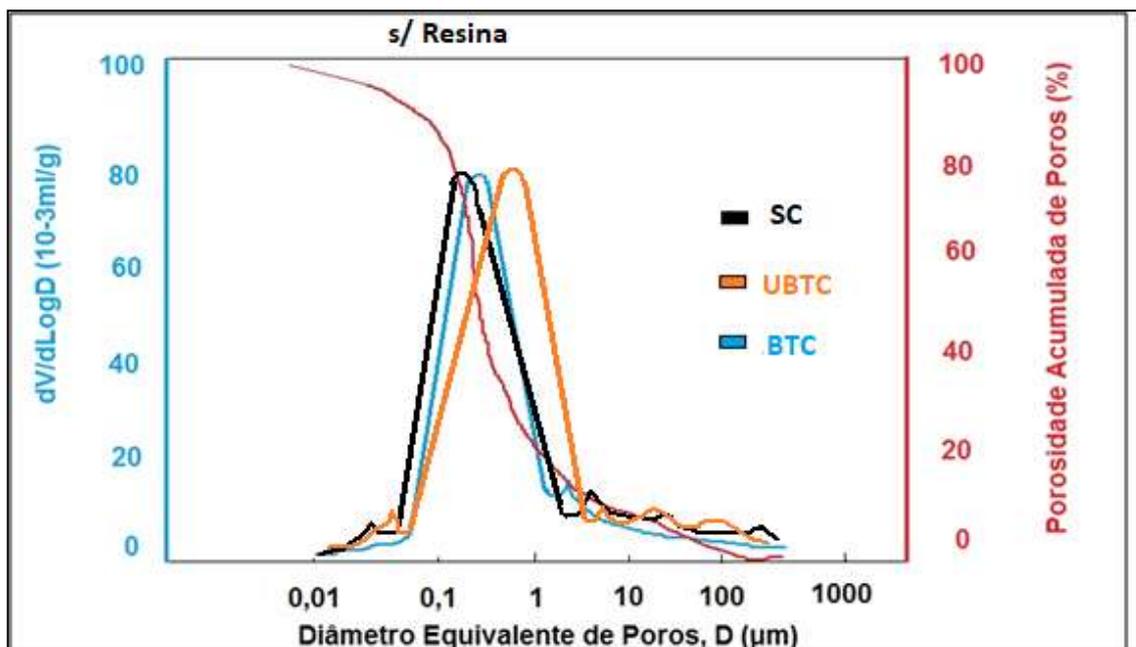


Gráfico 39 – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio após a queima de concretos moldados com água (sem Resina)

Através da análise das porosimetrias observa-se primeiramente que as amostras com a presença de resina apresentam no caso dos concretos UBTC e SC uma distribuição mais limitada de poros e com poros com diâmetro equivalente mais igualitário.

Em um segundo momento observa-se que os poros para as amostras UBTC E SC com resina apresentam poros menores quando comparados com as amostras de UBTC e SC com água. Isso confere como já analisado neste trabalho, uma maior densidade para as amostras de UBTC e SC com resina e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas, o que foi encontrado.

4.13 Porosidade Aparente dos Corpos-de-Prova

A porosidade aparente foi determinada pelo método Arquimedes, como já descrito anteriormente.

Na tabela 36 na página seguinte, encontram-se os valores após a queima da porosidade aparente, para as amostras de todos os concretos analisadas: P.A.

Pode-se notar que os concretos moldados com resinas apresentaram menor porosidade aparente do que aqueles moldados com água. Este fato indica que a geração de nanopartículas in situ propicia uma melhor densificação, mesmo com o agravante da pirólise da resina liberando CO₂ e a vaporização da sua parte de água.

Tabela 36 – Porosidade Aparente dos Corpos-de-Prova Analisados

CORPO-DE- PROVA	POROSIDADE APARENTE (PA)
BTC Al₂O₃	18%
UBTC Al₂O₃	15%
SC Al₂O₃	14%
BTC MgO	19%
UBTC MgO	19%
SC MgO	16%
BTC Cr₂O₃	18%
UBTC Cr₂O₃	16%
SC Cr₂O₃	14%
BTC s/resina	21%
UBTC s/resina	21%
SC s/resina	19%

4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Concretos Refratários

Os corpos de prova foram submetidos às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI modelo Impact F50. Através das microscopias foi possível constatar, como já era esperado através de outras análises, que os corpos de prova sem a presença das resinas apresentaram uma microestrutura menos compacta e com maior quantidade de poros do que comparados com os corpos de prova com a presença da resina, como se pode observar nas figuras 9 e 10 abaixo. A figura 11 na página seguinte identifica a presença de partículas (em vermelho) em escala nanométrica (<100nm) e a ausência delas na microscopia do corpo-de-prova moldado com água.

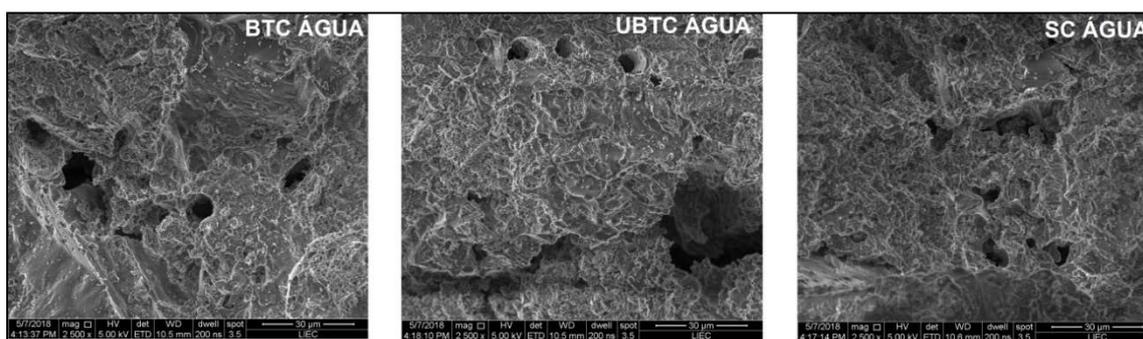


Figura 9– Microscopias dos Corpos-de-Prova moldados com Água

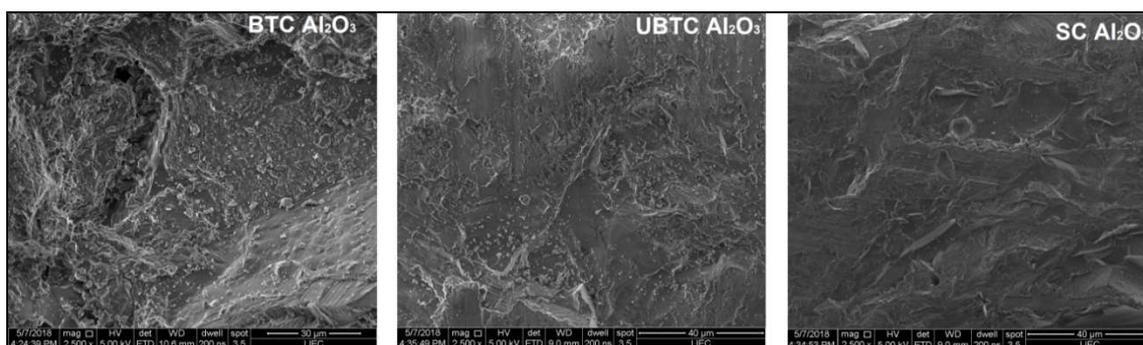


Figura 10 – Microscopias dos Corpos-de-Prova moldados com Resina de Al_2O_3

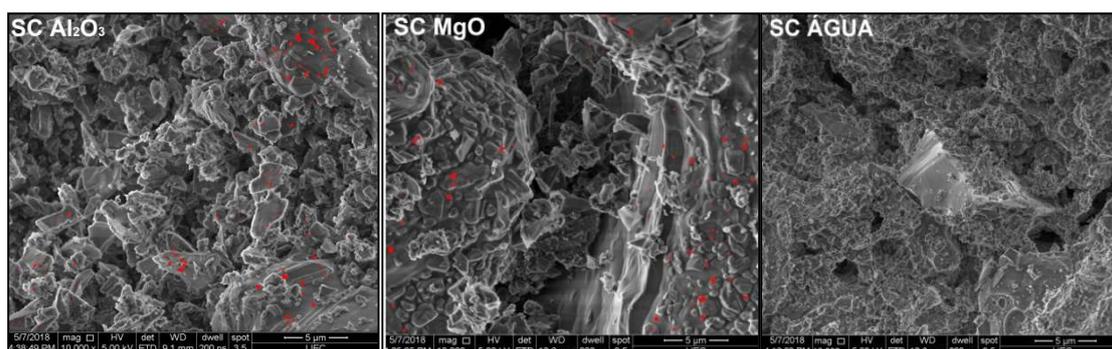


Figura 11– Microscopias apresentando partículas de escala nanométrica nos Corpos de Prova com Resina

4.15 Metodologia de Adição do Particulado em Pó (da Resina de Al_2O_3 Calcinada) ao Agregado do Concreto do tipo SC

Uma metodologia diferente da apresentada nesse trabalho foi também empregada para verificar a eficiência quando comparada com a inserção da resina como água de amassamento e provedora de nano-óxidos. O mesmo volume de resina de Al_2O_3 empregada em todo o trabalho apresentado foi calcinada a $1000^{\circ}C$ e pó resultante foi inserido junto com o material agregado do concreto refratário, ou seja, não de forma “in situ”. Com os corpos de prova resultantes foram analisadas a resistência à flexão a temperatura ambiente, bem como

comportamento do módulo elástico com o aumento de temperatura. Na tabela 37 da página seguinte se encontram os valores da força (em kgf) aplicada no momento da ruptura dos corpos-de-prova analisados.

Tabela 37 - Valores das forças (kgf) aplicadas no momento da ruptura dos CPs e suas respectivas Resistências à Flexão com o Pó resultante da pirólise e oxidação da resina contendo Al_2O_3 , inserido posteriormente no Agregado do Concreto SC

Corpo-de-Prova Analisado	Dimensões (a/b) mm	Kgf (Momento Ruptura)	Resistência à Flexão (MPa)
CP1	24,6/27,2	198,8	23,0
CP2	24,1/26,9	195,6	22,5
CP3	24,8/27,8	203,4	23,4

Nota-se claramente que os valores se aproximam dos valores apresentados para os concretos SC com água. O gráfico 40 abaixo faz uma comparação entre as resistências à flexão para os corpos de prova com o pó calcinado inserido posteriormente para os concretos SC (CP SC Al_2O_3 *), bem como os concretos SC apenas com água e finalmente os concretos SC com resina inserida “in situ”.

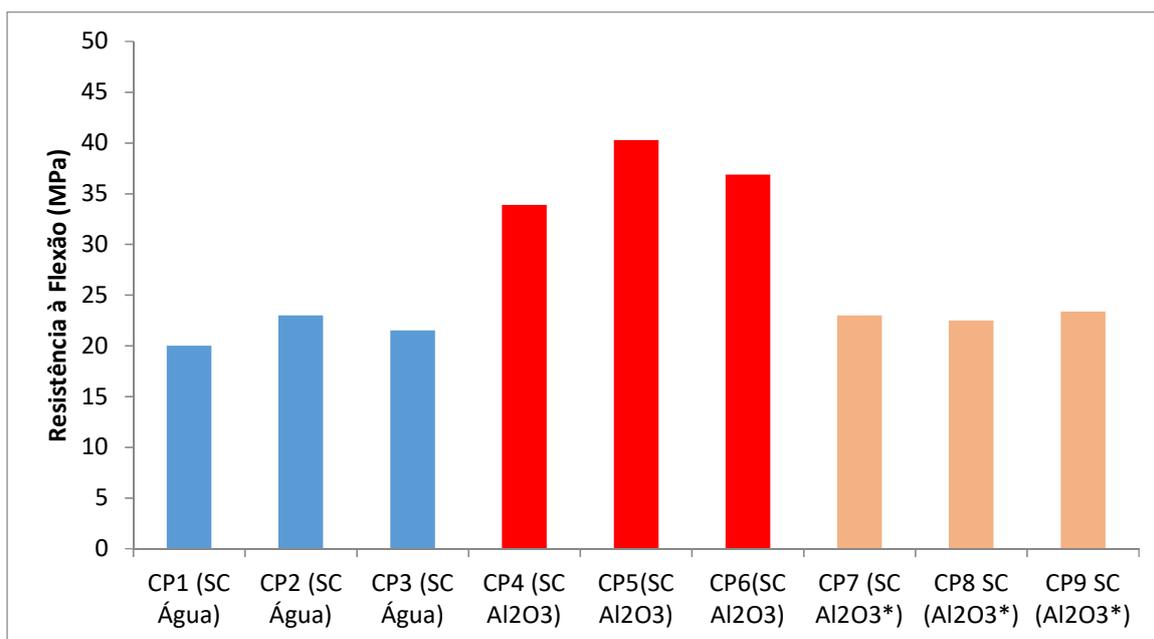


Gráfico 40- Comparação entre os corpos-de-prova com e sem Resina de Al₂O₃ e Corpos-de-Prova com o Pó da Resina Calcificada inserido posteriormente no Agregado do Concreto SC

A análise do módulo elástico com o aumento da temperatura mostrou um comportamento similar entre os concretos SC com água e os concretos SC moldados com o pó da resina calcificada inserido no agregado, distanciando-se claramente dos corpos de prova com resina Al₂O₃ produzida “in situ”, tema desse trabalho. No gráfico 41 abaixo fica evidente a similaridade entre os corpos-de-prova sem resina e os corpos-de-prova produzidos com o pó calcinado e inserido posteriormente no agregado do concreto, não produzindo um aumento significativo nos valores do módulo elástico como no caso das resinas inseridas como água de amassamento e provedores de nano-óxidos.

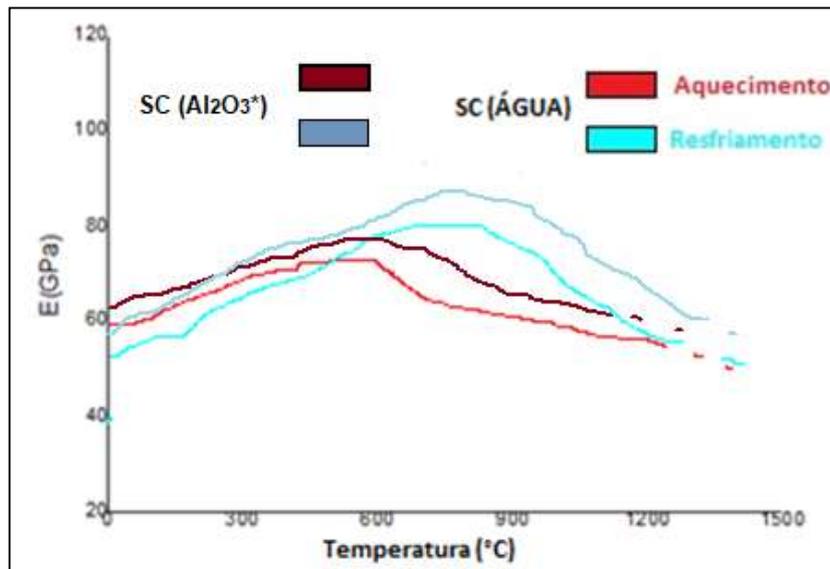


Gráfico 41 – Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos-de-Prova sem Resina e Corpos-de-Prova com o Pó Calcinado da Resina inserido no Agregado.

As análises das resistências à flexão e a variação do módulo elástico com a temperatura deixa de forma clara a eficácia do uso das resinas apenas quando utilizadas de forma “in situ”.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nessa Tese confirmam a realização integral dos objetivos iniciais. Assim foi possível a utilização de resinas poliméricas produzidas pelo método Pechini, tanto como veículo de amassamento como precursor de óxidos de interesse gerados na matriz de concretos refratários avançados do tipo BTC, UBTC e SC. Ficou evidenciado de modo comparativo com concretos similares moldados com água, que a geração dos nanopós dos óxidos Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3 propiciou melhorias acentuadas nas propriedades físicas e termomecânicas; como porosidade aparente, distribuição de tamanho de poros, resistência à flexão, comportamento dilatométrico, resistência à flexão após dano por choque térmico, módulo elástico dinâmico. Em relação a este aspecto, vale salientar que a inclusão das resinas na forma líquida, resultaram num aporte de 0.5 a 0.7% em massa dos óxidos finais (Al_2O_3 , MgO e Cr_2O_3), na composição dos respectivos concretos refratários. Este fato deixa evidente a consecução dos objetivos dessa Tese.

Ficou também evidenciado pelas medidas de módulo elástico, após ciclos de aquecimento e resfriamento, o caráter dinâmico dos concretos refratários investigados quanto à evolução e estabilização da sua microestrutura e constituição final de fases.

Os ensaios de resistência à flexão mostraram que os corpos de prova com resina tiveram suas resistências aumentadas em valores superiores a 75% quando comparadas com corpos-de-prova sem as resinas.

Os corpos de prova que receberam os ensaios de dano por choque térmico tiveram resultados claramente diferentes, apresentando valores de até 30% superiores aos corpos-de-prova sem as resinas.

Já para os ensaios de determinação do módulo de elasticidade dinâmico, mais uma vez ficaram evidenciados os valores superiores do mesmo para os corpos de prova com o uso da resina. Em adição foi mostrado que a maturação de concretos refratários deve ser levada em conta antes que medidas de módulo elástico dinâmico sejam realizadas.

Os ensaios de dilatométrica mostram que os corpos-de-prova com a presença da resina apresentaram um coeficiente de expansão térmica linear reversível menor, quando comparados com os corpos de prova sem resina, embora as composições químico/mineralógicas sejam similares.

O ineditismo desse trabalho baseou-se na utilização das resinas como agente provedor de nano-pós in situ, ou seja, já inseridos dentro da matriz dos concretos refratários, além de exercer a função de água de amassamento para os mesmos. Esse fato fez com que

os concretos refratários analisados obtivessem propriedades termomecânicas melhoradas, como foi mostrado nesse trabalho.

Foi observado também um melhor desempenho dos concretos refratários do tipo SC, muito provavelmente devido ao fato dos mesmos apresentarem a alumina hidratável em sua composição, que de alguma maneira a ser investigada, apresentou uma sinergia favorável com os pós nanométricos vindos das resinas.

Para um teste comparativo determinante da ação dos nano-pós gerados in situ, foram produzidos de modo isolado, o nano-pó de Al_2O_3 através do aquecimento da resinas até 1000°C . Posteriormente esses pós foram inseridos junto à massa seca dos concretos, sendo a seguir moldados com adição de água. Os resultados obtidos para as propriedades termomecânicas foram similares aos concretos que foram moldados sem resina, mas com água na composição.

Dessa forma, podemos afirmar que com o uso da resina in situ, houve uma melhora considerável nas propriedades termomecânicas dos concretos refratários eleitos para estudo, como pretendidos nos objetivos.

Para concluir, os resultados obtidos nos permitem considerar esta Tese, uma contribuição relevante e inédita.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar comparativamente a Resistência ao ataque por Escória dos concretos com e sem as resinas. Analisar o comportamento dos concretos refratários utilizando-se de módulos de distribuição diferentes ($q=0,22; 0,30, 0,33$ e $0,42$).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, C.; LIU, C.C.; WANG, C.W. An Accelerated Concrete Prism Soaking Test for Evaluation the Alkali-Reactivity of Aggregates. 12th International Conference on Alkaline Aggregate Reaction in Concrete. Beijing, China, 2004.
- [2] MEHTA, P.K. e Monteiro, P.J.M. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. 2 ed. São Paulo: Editora Pini, 1994.
- [3] WHITE, G.R. e Anderson, D. Principles of Quality Concrete. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [4] NEVILLE, A.M. Properties of Concrete. London: Pitman Publishing, 1975.
- [5] PETRUCCI, E.G.R. Concreto de Cimento Portland. 13 ed. São Paulo: Editora Globo, 2001.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8826: Terminologia de Material Refratário. Rio de Janeiro, 1961.
- [7] BAZANT, Z.P.; KAPLAN, M.F. Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models. Longman Group Limited, 1996.
- [8] ABCP: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND.
- [9] LEE, WILLIAM E.; MOORE, ROBERT E. Evolution of in situ Refractories in 20th Century. Journal of American Ceramic Society, vol.81, p. 1385-1410, 1998.
- [10] AKIYOSHI, M.M. et al. Temperatura de Cura e sua Influência na Resistência à Explosão de Concretos Refratários de Alta Alumina. Cerâmica, vol. 48, no 307, jul/ago/set. 2002.
- [11] PCA: Portland Cement Association: Cement and Concrete.
- [12] Gleiter, H.; *Nanostruct. Mater.* 1995, 6, 78.
- [13] PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.* U.S. Patent 3,330,697, 1967.
- [14] NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E. e VARELA, J. A.. *Analysis of Ca-PZT powder obtained by the Pechini and partial oxalate methods.* Cerâmica [online]. 2008, vol.54, n.329, pp. 38-42.
- [15] RODRIGUES, J.A. Raios X, Difração e Espectroscopia, 1^a Edição, Edufscar, 2005, 51 p.

- [16] Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B.; Química Orgânica, 7ª ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A: Rio de Janeiro, 2001.
- [17] GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologist*, Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9642:2012: Materiais Refratários – Determinação da resistência à flexão a quente.
- [19] F.S. Almeida, F.C.L. Melo, G. P., Thim, Anais do VIII ENCITA, S. José Dos Campos (2002) 328.
- [20] ABNT NBR 6220, “Material refratário-determinação da massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e porosidade total” (1980).
- [21] V.R. Salvini, Dissertação de Mestrado, DEMa, UFSCar (1995)
- [22] C.Y. Rha, C.E. Kim, C.S. Lee, K.I. Kim, S.K. Lee, Cem. Concrete Res 29 (1999) 231-236.
- [23] A.P.N. Oliveira, Cerâmica Industrial 3,1 (1998) Handbook of Spectroscopy. Gunter Gauglitz and Tuan Vo-Dihn (34).