

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Influência de agregados a base de  $ZrO_2$  e  $MgAl_2O_4-ZrO_2$  nas  
propriedades de concretos refratários**

**Lucas Jose de Ramos**

**SÃO CARLOS - SP**  
**2024**

# **Influência de agregados a base de $ZrO_2$ e $MgAl_2O_4-ZrO_2$ nas propriedades de concretos refratários**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Ana Paula da Luz

São Carlos-SP  
2024



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Lucas Jose de Ramos

**RA:** 727399

**TÍTULO:** Influência de agregados a base de ZrO<sub>2</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> nas propriedades de concretos refratários

**ORIENTADOR(A):** Profa. Dra. Ana Paula da Luz

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 02/02/2024, 14h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	10,0	10,0
Prof. Dr. Vinicius Fiocco Sciuti	10,0	10,0
<b>Média</b>	10,0	10,0

### BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ANA PAULA DA LUZ  
Data: 02/02/2024 15:24:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Fiocco Sciuti

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** VINICIUS FIOCCO SCIUTI  
Data: 02/02/2024 17:42:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a minha mãe e ao meu irmão por todo incentivo e suporte ao longo da minha trajetória.

## AGRADECIMENTO

A Deus,

A minha orientadora, a professora Ana Paula da Luz pelo acolhimento e suporte ao longo do semestre, muito paciente e dedicada, sempre demonstrou o seu grande profissionalismo.

Agradeço a minha mãe, Deversina por todo sacrifício e dedicação em prol dos seus filhos, para que pudéssemos realizar os nossos sonhos. Assim como o meu irmão Diego, que sempre esteve ao meu lado, independente da situação, para me apoiar e aconselhar.

A minha amada Vitória, por todo amor, carinho e incentivo em todos os momentos.

Por fim, aos meus amigos Vinícius, Thiago, Hedelftt, e Loïc, no qual eu tive o prazer de conhece-los ao longo dessa trajetória. Em especial o meu grande amigo Loïc Borrut, juntos vivemos inúmeras histórias que carregarei comigo para o resto da vida.

## RESUMO

Os revestimentos refratários são materiais essenciais às indústrias de base devido à sua capacidade de suportar condições severas de uso sem perder suas habilidades funcionais. Tais cerâmicas representam uma parte significativa dos custos de produção em setores como siderurgia, petroquímica e metalurgia de não ferrosos, por esta razão, melhorias na qualidade e no aumento da vida útil destes materiais tornaram-se alvos prioritários em meio à competição e necessidade de redução de custos das companhias. Os concretos refratários aluminosos são amplamente utilizados como revestimentos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas em alta temperatura, porém, quando submetidos a ambientes que apresentam variações abruptas de temperatura, eles são susceptíveis a danos por choque térmico. Nesse contexto, a combinação e/ou substituição de agregados aluminosos por outros tipos de óxidos, como a zircônia parcialmente estabilizada e a zircônia-espínélio ( $MgAl_2O_4$ ), pode ser uma alternativa com potencial para o desenvolvimento de refratários com maior resistência ao trincamento devido ao mecanismo tenacificador destes componentes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar o efeito da adição de agregados de  $ZrO_2$  e  $MgAl_2O_4-ZrO_2$  em concretos aluminosos contendo cimento. Inicialmente, foram analisadas as características físico-químicas e mineralógicas dos agregados escolhidos. Depois disso, três formulações refratárias foram elaboradas e caracterizadas por meio de ensaios de fluidez, flexão a três pontos, módulo elástico, variação dimensional linear, densidade aparente, porosidade aparente e resistência ao choque térmico. Os resultados indicaram que a composição contendo os agregados zircônia-espínélio apresentaram propriedades similares ao concreto de referência. Porém, a incorporação de agregados de zircônia resultou na queda das propriedades mecânicas da formulação, possivelmente devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica na interface agregado-matriz. Contudo, observou-se que os refratários que continham os agregados ZEC e ZEFZ apresentaram bom desempenho quando submetidos a ensaios de choque térmico, o que foi evidenciado pela baixa queda percentual do módulo elástico destes materiais.

**Palavras-chave:** Zircônia. Agregado. Espínélio. Choque térmico. Concreto refratário.

## RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

Refractory linings are essential materials in foundational industries due to their ability to withstand harsh operating conditions without losing their functional capabilities. These ceramics represent a significant portion of production costs in sectors such as steelmaking, petrochemicals, and non-ferrous metallurgy. Consequently, enhancing the quality and extending the lifespan of these materials has become a top priority amid industry competition and the need to reduce costs. Alumina refractory castables are widely used for their excellent mechanical properties at high temperatures. However, when exposed to environments with abrupt temperature variations, they are susceptible to thermal shock damage. In this context, the combination and/or substitution of alumina aggregates with other types of oxides, such as partially stabilized zirconia and zirconia-spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), may be alternatives with the potential to develop refractories with increased resistance to cracking due to the toughening mechanisms of these components. This study aimed to analyze the effect of adding  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$  aggregates to alumina castables containing cement. Initially, the physico-chemical and mineralogical characteristics of the chosen aggregates were analyzed. Subsequently, three refractory formulations were developed and characterized through tests including flowability, three-point bending, elastic modulus, linear dimensional variation, apparent density, apparent porosity, and thermal shock resistance. The results indicated that the composition containing zirconia-spinel aggregates showed properties similar to the reference castable. However, the incorporation of zirconia aggregates resulted in a decrease in the mechanical properties of the prepared composition, possibly due to differences in thermal expansion coefficients at the aggregate-matrix interface. Nevertheless, it was observed that refractories containing ZEC and ZEFZ aggregates performed well when subjected to thermal shock tests, as evidenced by the low percentage drop in the elastic modulus of these materials.

**Keywords:** Zirconia. Spinel. Aggregate. Thermal shock. Refractory castable.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquemática da composição de um concreto refratário (Sako, 2012).	4
Figura 2.2: Diagrama de fases do sistema zircônia – CaZrO <sub>3</sub> (De OLIVEIRA, 2002).	9
Figura 2.3: Mecanismos de tenacificação por transformação da zircônia. a) trinca de tamanho crítico em contato com um grão de zircônia b) fenômeno de microtrincamento, consumindo a energia elástica de propagação da trinca para a formação de trincas menores c) tenacificação por transformação martensítica (Da Silva et al. 2014).	10
Figura 2.4: Estrutura cristalina do espinélio do sistema alumina-magnésio (Sako, 2012).	12
Figura 2.5: Curva de histerese da transformação tetragonal-monoclínica da zircônia pura (Falvo, 2012).	14
Figura 2.6: Mecanismo de tenacificação martensítica de um sistema alumina-zircônia (Oliveira, 2002).	15
Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> . Como pode ser observado a zircônia exibe baixa solubilidade em alumina (~1%) acima de 1600°C. (Da Silva et al. 2014).	16
Figura 2.8: Transformação martensítica da zircônia com expansão do volume de 3-5%, ocasionando microtrincamento ao redor da matriz (Stevens, 1986).	16
Figura 2.9: Diagrama ternário do sistema AZS (Miyaji, 2012).	17
Figura 2.10: Energia de fratura dos concretos contendo agregados eutéticos em comparação aos concretos de referência (Miyaji, 2012).	19
Figura 2.11: a) Módulo elástico retido para diferentes valores de ΔT de choque térmico. b) Módulo de ruptura retido para diferentes valores de ΔT (Miyaji, 2012) para concretos aluminosos contendo agregados eletrofundidos alumina-zircônia (Z) e mulita-zircônia (M).	19
Figura 2.12: a) Degradação do módulo elástico ao longo de 11 ciclos de choque térmico, e b) módulo elástico retido em função dos 11 ciclos de choque térmico para concretos aluminosos contendo agregados eletrofundidos alumina-zircônia (Z) e mulita-zircônia (M) (Miyaji, 2012).	20
Figura 4.1: Difractogramas dos agregados a base de zircônia selecionados. Fases identificadas: Z <sub>m</sub> = zircônia monoclínica (86-1451), Z <sub>c</sub> = Zr <sub>0.866</sub> .Ca <sub>0.134</sub> .O <sub>1.866</sub> (77-	

2287), Zt = zircônia tetragonal (80-2155), S = MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (75-710).....	30
Figura 4.2: Curvas de distribuição do tamanho de partículas dos agregados. Curva discreta do (a) ZEC e (c) ZEFZ. Curva acumulada do (b) ZEC e (d) do ZEFZ.....	31
Figura 4.3: (a) Resistência à flexão, (b) módulo elástico, (c) densidade aparente e (d) porosidade aparente dos concretos refratários aluminosos contendo agregados de alumina (referência), zircônia parcialmente estabilizada com cálcio (ZEC) e zircônia-espinélio (ZEFZ).....	33
Figura 4.4: Variação linear dimensional dos concretos aluminosos estudados após tratamentos térmicos a 1000°C, 1250°C e 1500°C por 5 h. ....	35
Figura 4.5: (a) Módulo elástico absoluto e (b) decaimento do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico conduzidos com $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$ . As amostras dos refratários avaliados foram previamente queimadas a 1500 °C por 5h. ....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Média da energia de fratura obtida para as diferentes composições. Adaptado, CARDOSO (2023).....	18
Tabela 3.1: Composições dos concretos aluminosos avaliados neste trabalho.....	21
Tabela 4.1: Composição química e densidade real dos agregados contendo zircônia estudados neste trabalho. ....	29
Tabela 4.2: Teor de líquido utilizado no processamento e resultado de fluidez para os concretos analisados.....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
AZS	Alumina – Zircônia - Sílica
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
VLD	Varição Linear Dimensional
ZEC	Zircônia parcialmente estabilizada
ZEFZ	Zircônia - Espinélio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
2.1	MATERIAIS REFRACTÁRIOS .....	3
2.2	Concretos Refratários .....	4
2.3	Principais componentes da composição dos concretos .....	6
2.3.1	Agregados .....	6
2.3.2	Matriz.....	13
2.4	Mecanismo de tenacificação da Zircônia .....	14
2.5	Comportamento de refratários contendo agregados do tipo AZS.....	17
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
3.1	Materiais e Composições analisadas .....	21
3.2	Processamento dos Concretos.....	21
3.3	Caracterização dos agregados selecionados e dos refratários preparados	22
3.3.1	Agregados .....	23
3.3.2	Concretos refratários .....	24
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
4.1	CARACTERÍSTICAS DOS AGREGADOS A BASE DE ZIRCÔNIA .....	29
4.2	AVALIAÇÃO DOS CONCRETOS REFRACTÁRIOS .....	31
4.2.1	Fluidez e teor de água .....	31
4.2.2	Propriedades físicas e mecânicas .....	32
4.2.3	Resistência ao Choque térmico.....	36
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>41</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>43</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Materiais refratários são cerâmicas capazes de suportar elevadas temperaturas por longos períodos, mantendo suas habilidades funcionais sem deterioração de suas propriedades (SAKO, 2014). Esses materiais podem ser confeccionados de diversas maneiras, sendo disponibilizados como peças pré-formadas (tais como tijolos, blocos ou peças com geometrias específicas) ou na forma particulada (monolítico), para posterior mistura e aplicação (MAURO, 2021). Devido a essas características, os refratários são empregados como componentes estruturais e de isolamento térmico em variados setores industriais, incluindo petroquímica, cimento e cal, siderurgia, vidro, metalurgia de não ferrosos, papel e celulose, entre outros.

A indústria siderúrgica representa o principal consumidor de materiais refratários, absorvendo 70% do mercado global dessas cerâmicas. Nas aciarias, o consumo varia de 5 a 15 kg de refratários por tonelada de aço produzida (BRAGANÇA, 2012). Com a crescente competição na produção de produtos primários, como aço, cimento e alumínio, as empresas estão cada vez mais focadas na redução de custos de seus processos produtivos. Nesse contexto, os revestimentos refratários são alvos prioritários, uma vez que paradas não programadas para reparos devido ao desgaste significativo resultam em prejuízos financeiros e colocam as empresas em desvantagem competitiva (BORGES, 2016). Assim, há um esforço contínuo das companhias em colaboração com os fabricantes para aprimorar o desempenho dos produtos, visando prolongar a vida útil dos refratários e minimizar as manutenções programadas dos equipamentos.

Concretos refratários com elevado teor de alumina (>80%-p de  $Al_2O_3$ ) são amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades em altas temperaturas, como refratariedade, resistência elevada à erosão e corrosão devido à sua alta dureza e inércia química, respectivamente (CONSONNI, 2020). No entanto, esses materiais apresentam baixa tenacidade à fratura, tornando-os susceptíveis a danos provocados por choques térmicos decorrentes de variações abruptas de temperatura (NOGUEIRA, 2015). Com o intuito de aprimorar essas propriedades, a zircônia ( $ZrO_2$ ) surge como um material de grande interesse.

A zircônia, em sua fase pura, exibe três fases polimórficas, sendo cada uma estável em uma faixa específica de temperatura: monoclinica até aproximadamente 1173°C, tetragonal de 1173 até 2370°C e cúbica de 2370°C até a temperatura de fusão, que é de 2680°C (OLIVEIRA, 2002). A transformação de maior interesse ocorre da fase tetragonal para monoclinica, sendo este um processo adifusional que ocorre na velocidade do som e é caracterizado pela expansão de volume (SILVA et al., 2014). Dessa forma, a zircônia pode atuar promovendo a tenacificação em refratários aluminosos devido a variação de volume associada a transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica, aumentando a resistência à propagação de trincas pela transformação induzida por tensão ou pela formação de microtrincas (FALVO, 2012).

Por outro lado, o espinélio de aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) também age como agente tenacificante devido à interação da trinca com a microestrutura complexa desse óxido. Além disso, o espinélio apresenta outra propriedade relevante para aplicações em ambientes nos quais o revestimento refratário está em contato direto com componentes gasosos e líquidos advindos do processo. Isso se deve à sua estrutura cristalina cúbica, composta por uma célula unitária que contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions em arranjos octaédricos e 8 cátions em arranjos tetraédricos. Notavelmente, um oitavo dos sítios tetraédricos é ocupado pelo íon  $Mg^{+2}$ , enquanto metade dos sítios octaédricos é preenchida pelo cátion  $Al^{+3}$ . Essa distribuição singular possibilita que os sítios restantes alojem uma quantidade considerável de cátions com valências bivalentes e trivalentes. Essa característica confere ao espinélio uma excelente resistência à corrosão, pois tem a capacidade de capturar íons presentes na escória, como  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ , sem comprometer a estrutura do material (SAKO, 2012).

Diante desse contexto, este trabalho propôs analisar a influência de agregados de zircônia ( $ZrO_2$ ) e espinélio - zircônia ( $MgAl_2O_4-ZrO_2$ ) nas propriedades físico-mecânicas e termomecânicas de refratários aluminosos. Foram desenvolvidas três composições refratárias: uma constituída por agregados de zircônia, outra de espinélio - zircônia e uma de referência para efeitos de comparação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS

Os materiais refratários são cerâmicas especiais, as quais são capazes de manter a sua estabilidade volumétrica, mecânica e químico-mineralógica quando submetidas a altas temperaturas ( $>583^{\circ}\text{C}$ ) e condições severas de uso (SAKO, 2012). Tais características permitem que esses materiais sejam aplicados em funções básicas, como revestimentos de equipamentos, a fim de promover a contenção de materiais fundidos, fluxos de ar quente e, além disso, evitar a perda de calor da região do processo para o ambiente (CONSONNI, 2020). Portanto, os refratários desempenham um papel crucial em várias indústrias de base, como em siderúrgicas, metalúrgicas, petroquímicas, indústrias cimenteiras e vidreiras.

A principal classificação destas cerâmicas é baseada em sua forma física, categorizando-as em dois grupos: conformados e não conformados. Os conformados, são produzidos em formato e dimensões pré-definidas, sendo aplicados somente após a cura e/ou queima pelo fabricante. Os tijolos, válvulas e filtros são exemplos de refratários conformados (LOPES, 2017). Por outro lado, os não conformados, também conhecidos como monolíticos, não possuem uma forma fixa e são moldados durante o processo de instalação. Nesse caso, como exemplos temos as argamassas refratárias, concretos e massas plásticas (FINI, 2022).

Adicionalmente, há outra forma de classificação comumente utilizada que se refere à composição química dos refratários, os quais são categorizados em três tipos principais: ácidos, básicos e neutros. Além disso, a composição mineralógica do produto refratário pode ser utilizada como parâmetro para diferenciação entre os sistemas disponíveis, tais como as cerâmicas aluminosas, alumino-silicosas, magnesianos, carbonáceos, etc., podendo ainda existir uma categoria adicional dentro dessa classificação, denominada de refratários especiais, a qual engloba os demais materiais que não se enquadram em nenhuma das divisões mencionadas (CONSONNI, 2020).

## 2.2 CONCRETOS REFRACTÁRIOS

Os concretos refratários pertencem a classe dos monolíticos, sendo estes constituídos por uma larga distribuição de tamanhos de partículas (Figura 2.1), que variam desde agregados ( $>100\ \mu\text{m}$ ) e partículas finas ( $<100\ \mu\text{m}$ ) que formam a matriz. As formulações dos concretos podem ser elaboradas a partir de uma variedade de matérias-primas, tais como alumina, sílica, zircônia e outros tipos de óxidos (MAGLIANO, 2009).

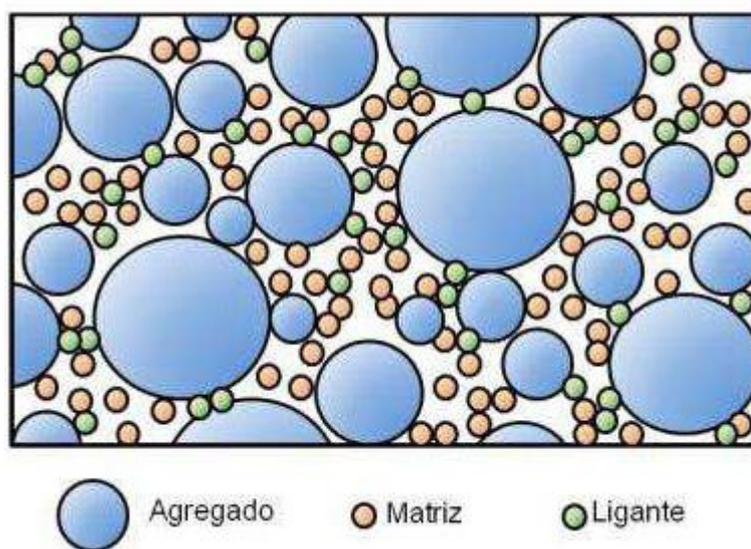


Figura 2.1: Esquematização da composição de um concreto refratário (Sako, 2012).

Além disso, a utilização de um ligante na formulação dos concretos refratários é essencial para conferir adequada resistência mecânica a verde e favorecer a coesão entre os demais componentes presentes (partículas grosseiras e finas) na microestrutura. O ligante mais comumente utilizado nos concretos é o cimento de aluminato de cálcio (CAC), o qual se origina da reação entre alumina e carbonato de cálcio, formando diferentes fases de alta capacidade de hidratação como  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$  e  $\text{CA}_2$ , onde  $\text{C} = \text{CaO}$  e  $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ao se adicionar água durante a etapa de mistura e preparação destes materiais, temos a dissolução das fases constituintes do CAC, liberando íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  no meio líquido. Logo após a supersaturação do líquido nestes íons, temos o início da nucleação de cristais de aluminatos de cálcio hidratado (principalmente  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$

e/ou  $C_3AH_6$ ), os quais crescem e se precipitam na microestrutura da cerâmica, formando uma rede interconectada entre fases hidratadas e demais constituintes do concreto, conferindo resistência mecânica a verde ao material (MAGLIANO, 2009).

Portanto, a partir da variação de parâmetros como a quantidade de água, a temperatura e o tempo empregado durante o processamento destes refratários, é possível promover a formação de fases hidratadas mais estáveis no material, o que, por sua vez, exerce influência sobre o tempo de pega do concreto refratário, isto é, o tempo necessário para que este enrijeça totalmente. Por exemplo, a temperatura desempenha um papel determinante no tempo de pega do cimento, pois afeta a cinética das reações para precipitação das fases hidratadas. Além disso, um elevado teor de água favorece um tempo de pega mais prolongado devido à formação de hidratos mais solúveis. (BRAULIO, 2008).

Outro ligante muito utilizado é a sílica coloidal, que se trata de uma dispersão de partículas nanométricas de sílica amorfa em meio líquido (ISMAEL, et al. 2007). A suspensão é comumente mantida em um meio alcalino, o qual gera cargas negativas na superfície das partículas de sílica, promovendo assim a estabilização elétrica da suspensão. Além disso, os tamanhos das partículas podem variar de 4 a 75 nm, enquanto a área superficial varia de 40 a 750  $m^2/g$ . É convencional utilizar suspensões com tamanhos de partícula maiores, uma vez que estas apresentam maior estabilidade e permitem uma concentração de sólidos mais elevada (FERNANDES, 2015).

O processo de enrijecimento da sílica coloidal ocorre pela gelificação da suspensão, onde as nanopartículas reagem entre si, formando ligações do tipo silano (Si-O-Si). Estas são ligações primárias fortes que após a secagem desse gel, dá origem a uma rede tridimensional de partículas conectadas gerando um sólido com uma estrutura nanoporosa, capaz de conferir resistência mecânica a verde aos concretos que o contém (MAGLIANO E PANDOLFELLI, 2010).

Além disso, os ligantes químicos são também utilizados devido sua habilidade de promover um rápido enrijecimento, sendo comumente aplicados em reparos emergenciais de equipamentos para processos industriais. Uma importante característica desse tipo de ligante é a sua não dependência da temperatura para promover o enrijecimento do material em condições ambientes. Como exemplo

podemos citar os fosfatos, silicatos, sulfatos, etc. O princípio da pega química reside na reação entre um componente ácido e um básico, resultando na formação de outras fases que são responsáveis pela força de ligação e coesão com os demais elementos presentes na microestrutura (LOPES, 2017).

Por fim, os aditivos utilizados em composições refratárias possuem as mais diversas funções. No caso dos concretos, os aditivos químicos são os mais utilizados pois atuam na dispersão das partículas finas no intuito de melhorar o empacotamento do material e reduzir o consumo de água. Além disso, aditivos retardadores ou aceleradores do tempo de pega dos refratários podem ser requeridos, permitindo modificar o comportamento de enrijecimento dos concretos (p.e., acelerando ou retardando a precipitação das fases hidratadas de concretos ligados com CAC, o tempo necessário para a gelificação da sílica coloidal, entre outros.) (SAKO, 2012).

Dentre as vantagens do concreto refratário comparado aos refratários conformados (tijolos), podemos destacar: (i) facilidade de manutenção; (ii) flexibilidade de se moldar em diversas geometrias; (iii) agilidade e facilidade de instalação, possibilitando a aplicação por diversas técnicas, etc. Devido a essas razões, os concretos têm desempenhado um papel significativo no aumento do uso dessa classe de materiais em vários setores industriais (FERNANDES, 2015).

## 2.3 PRINCIPAIS COMPONENTES DA COMPOSIÇÃO DOS CONCRETOS

### 2.3.1 Agregados

As partículas grosseiras, também chamadas de agregados, constituem o “esqueleto” do concreto, correspondendo de 60% a 80% da composição do refratário. Eles desempenham um papel crucial nas propriedades finais do concreto, proporcionando elevada resistência ao choque térmico e à corrosão quando selecionados adequadamente (MAURO, 2021) (SAKO, 2012).

Os agregados são as partículas mais grosseiras e que podem variar em termos de diâmetro e morfologia, dependendo do tipo de material. Além disso, o concreto pode conter um ou mais tipos de agregados diferentes e com granulometrias distintas, com o intuito de otimizar o seu empacotamento (GOMES, 2021).

Conforme mencionado anteriormente, a seleção dos agregados a serem utilizados em diferentes formulações de concretos deve ser baseada nas propriedades específicas do material inicial e nas propriedades finais desejadas para a cerâmica. Isso implica em atentar-se a características como o ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica dos agregados. Além desses aspectos, há outros fatores essenciais a considerar durante o processo de escolha destes componentes, tais como:

- Resistência a ambientes corrosivos e abrasivos;
- Alterações volumétricas (expansivas ou de retração) que podem ocorrer devido a interação com produtos resultantes do processo ou com os constituintes do concreto em altas temperaturas;
- Mudanças na composição química e estrutura do material em altas temperaturas, formando fases refratárias ou de baixo ponto de fusão devido a interação do refratário com os materiais do processo como metais fundidos, coque, entre outros;
- Capacidade do agregado em formar ligações cerâmicas com o ligante utilizado, em temperaturas superiores a 1000°C, de modo a melhorar a coesão dos agregados com a matriz, melhorando a resistência mecânica final;
- Granulometria e dimensão máxima do agregado, esse fator tem influência direta no teor de água a ser adicionado para assegurar a melhor fluidez do concreto (GOMES, 2021) (LEAL, 2020).

Os agregados normalmente utilizados em concretos refratários são minerais que quando submetidos a altas temperaturas sofrem reações em sua constituição apresentando características cerâmicas (GOMES, 2021). Dentre eles podemos destacar, a mulita, coríndon, carbeto de silício, magnésia sinterizada, cromita, zircônia, entre outros.

Entre os agregados comerciais, a alumina tabular é a mais utilizada e foi adicionada nas composições desse estudo, devido ao excelente desempenho, caracterizado por elevada dureza, alto ponto de fusão e inércia química. Este é um material sintético de alta pureza, sendo densificado por meio do processo de sinterização e recristalização da  $\alpha$ -alumina, a uma temperatura próxima de 1800°C (BRAULIO, 2008). Uma característica notável da alumina tabular é a presença de

poros fechados em sua microestrutura, que contribuem para aumentar a resistência ao dano por choque térmico em concretos refratários. Além disso, devido à baixa porosidade, requer-se uma quantidade reduzida de água para a moldagem adequada das composições monolíticas.

O uso de tais aluminas é preferível pensando em aplicações nas quais o concreto refratário será submetido a ambientes que são sujeitos a severas solicitações termomecânicas.

#### 2.3.1.1 Agregados de Zircônia

A zircônia pura apresenta três estruturas polimórficas principais: monoclinica, estável até cerca de 1173°C; tetragonal que é encontrada entre 1173 até 2370°C e cúbica de 2370°C até sua temperatura de fusão, que é de 2680°C (OLIVEIRA, 2002). Durante o aquecimento, a zircônia monoclinica se transforma na fase tetragonal através do rearranjo cristalino em sua estrutura, ocasionando uma redução do volume de aproximadamente 4 a 5%. Na mudança da fase tetragonal para cúbica observa-se um aumento de cerca de 2,31% no volume (FALVO, 2012). No processo de resfriamento, a transição da fase tetragonal para a monoclinica, ocorre uma grande expansão volumétrica, capaz de provocar fratura catastrófica em um corpo cerâmico composto de zircônia pura (STEVENS, 1986).

Para superar os efeitos desta transformação martensítica, são empregados óxidos como  $Y_2O_3$ , CaO, MgO e  $CeO_2$ , com o propósito de estabilizar as fases de alta temperatura em condições ambiente. A presença dos cátions desses óxidos ( $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Y^{+3}$  e  $Ce^{+3}$ ) retarda a transformação devido às suas cargas, que normalmente são inferiores ao do  $Zr^{+4}$ , resultando em vacâncias de oxigênio na matriz da zircônia (DA SILVA et al. 2014). Logo, três tipos de zircônia podem ser obtidos através da dopagem (FALVO, 2012):

1. **Zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica (CZ):** Obtida através da adição dos óxidos como magnésio, cálcio e ítrio. Ao ser sinterizado a temperaturas superiores a 1800°C e resfriada rapidamente, evita-se a transformação na fase tetragonal por difusão, resultando na estabilização da fase cúbica.

2. **Zircônia tetragonal policristalina (TPZ):** Produzida ao adicionar-se de 4 a 5% em peso de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) à zircônia, sendo esta sinterizada a temperaturas que variam entre 1300°C a 1450°C.
3. **Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ):** Obtida por meio da incorporação de dopantes em quantidades menores do que as necessárias para a estabilização completa. Com a concentração adequada de dopantes, a composição é tratada em condições específicas de temperatura e tempo. Sua microestrutura normalmente consiste em uma matriz cúbica, na qual há a presença de precipitados tetragonais intragranulares. A coexistência dessas duas fases resulta em valores de resistência mecânica e tenacidade cerca de três vezes superior ao da zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica. A Figura 2.2 mostra o diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $CaZrO_3$ .

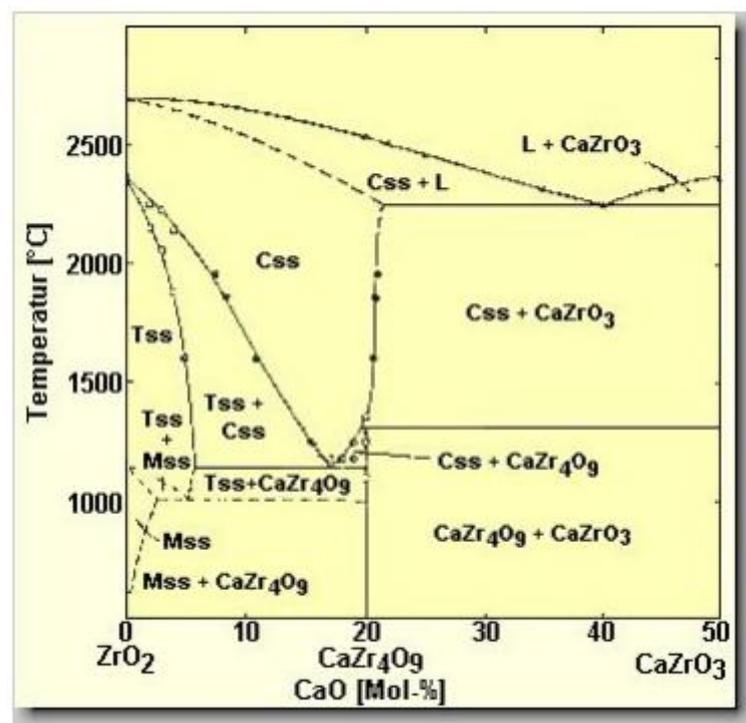


Figura 2.2: Diagrama de fases do sistema zircônia –  $CaZrO_3$  (De OLIVEIRA, 2002).

Portanto, o intuito de se utilizar agregados contendo zircônia substituindo parte da fração grossa da alumina, é favorecer uma interação mais efetiva entre a trinca e a microestrutura do material. De forma que os agregados de  $ZrO_2$  podem promover a existência de mecanismo de tenacificação, através da transformação martensítica de

fase. Se uma trinca se desenvolve ao redor desses grãos grosseiros (fratura intergranular), é possível aumentar a probabilidade de que ela consuma a energia elástica acumulada em sua ponta para a continuidade da propagação (Figura 2.3) (MIYAJI, 2012). Desta forma, a presença da zircônia em composições refratárias pode dificultar a ocorrência de fraturas catastróficas quando estas cerâmicas são expostas a condições severas de trabalho.

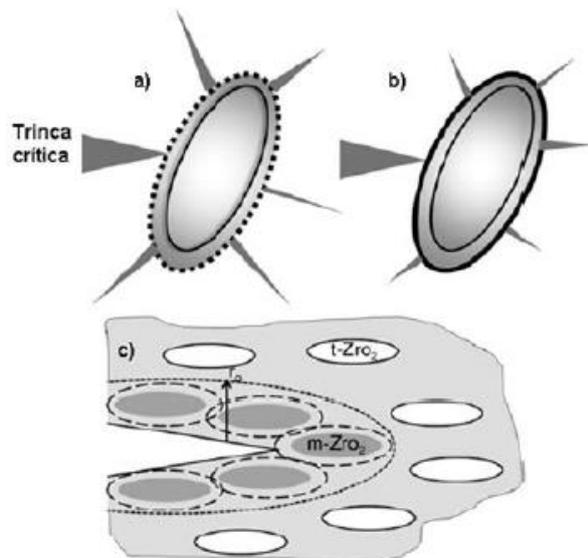


Figura 2.3: Mecanismos de tenacificação por transformação da zircônia. a) trinca de tamanho crítico em contato com um grão de zircônia b) fenômeno de microtrincamento, consumindo a energia elástica de propagação da trinca para a formação de trincas menores c) tenacificação por transformação martensítica (Da Silva et al. 2014).

#### 2.3.1.2 Zircônia Eletrofundida

A zircônia eletrofundida é obtida através da eletrofusão do mineral natural chamado Zirconita ( $ZrSiO_4$ ), que é composto majoritariamente de silicato de zircônio (FALVO, 2012). Nesse processo, esta matéria-prima é misturada com coque e submetida a altas temperaturas até atingir seu ponto de fusão (acima de  $2.800^{\circ}C$ ) em um forno de arco elétrico, resultando na sua dissociação em óxido de zircônia e microssílica (Imerys, S.A). Após o resfriamento, o material resultante se apresenta na forma de blocos que posteriormente são submetidos a processos de cominuição para a redução do seu tamanho.

A utilização da técnica de eletrofusão oferece uma vantagem significativa, devido ao controle aprimorado da microestrutura da zircônia em comparação com a obtenção de agregados por meio da sinterização. Esse controle resulta em uma estrutura com uma porosidade minimizada e tamanhos de grãos mais uniformes (FERREIRA, 2006).

### 2.3.1.3 Espinélio – Zircônia

Os agregados espinélio-zircônia são produzidos a partir de uma mistura convencional de agregados de diversos tamanhos de zircônia e espinélio pré-formado de aluminato de magnésio. Portanto, a obtenção desses agregados não envolve a sinterização das matérias-primas  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $MgO$  para formar o agregado de espinélio-zircônia. Na seção 2.3.1.1 e 2.3.1.2, foram apresentados os agregados de zircônia, abordando diferentes tipos e características desse material. Dessa forma, aqui o foco será nos agregados de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) pré-formados.

O espinélio de aluminato de magnésio, é um material com diversas propriedades vantajosas para a aplicação em refratários como: alta refratariedade, boa resistência mecânica, excelente resistência à corrosão, alta resistência ao choque térmico, entre outras características (LIMA, 2007).

Ademais, o espinélio é um óxido composto por três elementos, cuja fórmula química é representada por  $AB_2O_4$ , onde A é um metal bivalente como magnésio, zinco, manganês, níquel, entre outros, enquanto B um metal trivalente, como alumínio, ferro e cromo (MAURO, 2021). A estrutura cristalina desse óxido é cúbica sendo que sua célula unitária contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions em arranjo octaédrico, sendo ocupados por B e 8 cátions tetraédricos ocupados pelo elemento A (Figura 2.4). Portanto, um oitavo dos sítios tetraédricos é ocupado pelo íon  $Mg^{+2}$  enquanto metade dos sítios octaédricos são preenchidos pelo cátion  $Al^{+3}$ . Essa distribuição permite que os sítios restantes no espinélio alojem uma quantidade substancial de cátions com valências bivalentes e trivalentes. Essa característica possibilita a captura de íons presentes na escória, como  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mn^{+2}$ , sem afetar a estrutura do material, o que assegura uma notável resistência à corrosão e previne a penetração da escória em concretos refratários espinelizados (SAKO, 2012).

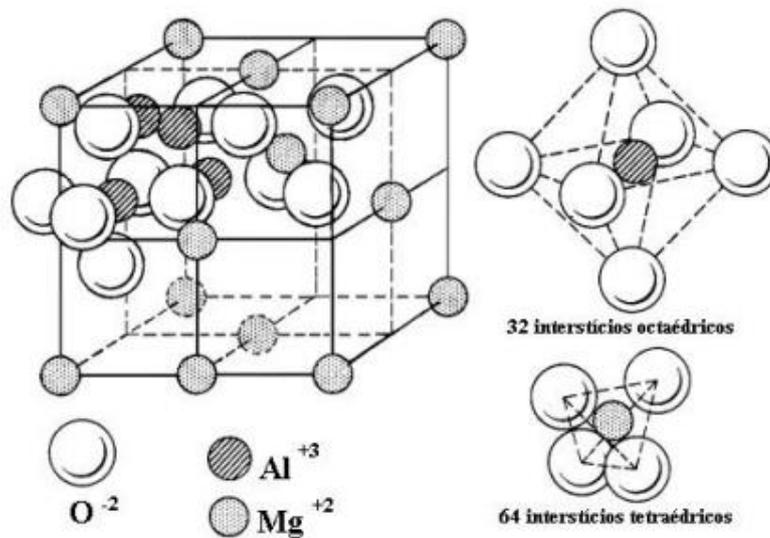


Figura 2.4: Estrutura cristalina do espinélio do sistema alumina-magnésio (Sako, 2012).

Além disso, a incorporação do espinélio no concreto refratário pode ser realizada de duas maneiras distintas. A primeira abordagem envolve a formação de espinélio in situ, através da reação entre os óxidos presentes na matriz, resultando na formação do espinélio em altas temperaturas (~ 1200°C) durante o uso do refratário (MAURO, 2021). A segunda abordagem consiste na adição de um espinélio pré-formado, seja como agregados ou na matriz do concreto. A seleção entre as duas abordagens possui tanto vantagens quanto desvantagens. Por exemplo, a espinelização in situ em concretos refratários oferece como vantagem propriedades químicas aprimoradas devido à dispersão fina dos espinélios por toda a matriz. Contudo, como desvantagem, o processo de espinelização tende a ser expansivo, o que pode resultar em microtrincas que comprometem as propriedades mecânicas da cerâmica (SAKO et al., 2010).

No caso da utilização de espinélios pré-formados, as vantagens incluem a estabilidade volumétrica e a presença do espinélio em temperaturas mais baixas do que as necessárias para a formação in situ. Entretanto, a desvantagem está no custo associado à sua fabricação (SAKO et al. 2010).

Portanto, os espinélios pré-formados são adquiridos de duas maneiras por meio da combinação dos óxidos de alumínio e magnésio. A primeira técnica envolve a sinterização das matérias primas mencionadas, onde a reação requer uma

temperatura elevada para superar a energia necessária para iniciar a reação. Além disso, a taxa de difusão dos íons  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$  é baixa, o que resulta em uma reação lenta. Assim, uma alternativa é o uso de agentes mineralizadores que aceleram a reação, facilitando o transporte dos íons e na criação de vacâncias (BRAULIO, 2008). Após a síntese, o material pode ter seu tamanho reduzido para a obtenção de partículas finas.

O outro método envolve a fusão da magnésia e da alumina calcinada, resultando em uma reação no estado fundido. Posteriormente, após o resfriamento, o material pode ser cominuído até atingir o tamanho desejado. A principal vantagem desse método é a obtenção de um espinélio com maior pureza e homogeneidade. No entanto, o processo requer temperaturas elevadas, o que o torna muito custoso (BRAULIO, 2008).

Por fim, o espinélio apresenta uma estequiometria de 71,67%-p de  $Al_2O_3$  e 28,33%-p de  $MgO$ . No entanto, os espinélios comerciais tendem a apresentar um excesso de magnésio ou de alumina, tornando-os ricos em magnésio ou em alumina, respectivamente (BRAULIO, 2008).

O espinélio rico em magnésio pode conter uma pequena quantidade de magnésio livre, o que favorece a formação de espinélio in situ quando em contato com a matriz refratária de alumina em altas temperaturas. Por outro lado, segundo BRAULIO (2008), o espinélio rico em alumina é mais adequado para a utilização em concretos destinados a aplicações em siderurgia. O teor recomendado para esse tipo de agregado varia entre 15%-p e 30%-p.

### **2.3.2 Matriz**

As partículas finas constituem a matriz do refratário e são adicionadas para preencher os espaços vazios deixados entre agregados, no intuito de melhorar a densidade de empacotamento do concreto, reduzir o consumo de água e melhorar as propriedades a frio e a quente. (SAKO, 2012). Além disso, as partículas constituintes da matriz podem reagir entre si em altas temperaturas formando fases refratárias adicionais, como mulita e espinélio in situ.

A alumina utilizada nesse estudo é a alumina reativa, sendo esta calcinada em temperaturas menores que  $1100^{\circ}C$ , suficientes para a sua transformação em  $\alpha$  -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Alumina reativa é o nome dado a aluminas calcinadas que passam por processos intensos de moagem, no qual possuem uma fração volumétrica (20-90%) de cristais primários menores que  $1 \mu\text{m}$  (BRAULIO, 2008). Uma característica interessante desse material é a alta área superficial das partículas, o que favorece a sua reatividade influenciando em uma maior velocidade de sinterização e a reação com os outros componentes da matriz (BRAULIO, 2008).

#### 2.4 MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA

Conforme indicado na seção 2.3.1.1, a zircônia exibe como característica a presença de três fases alotrópicas que variam com a temperatura. A transição da fase tetragonal para monoclinica durante o processo de resfriamento provoca uma transformação martensítica. Essa transformação é caracterizada por ser extremamente rápida e não difusiva, envolvendo um movimento ordenado dos átomos, resultando em uma expansão volumétrica da ordem de 5% (DA SILVA et al. 2014). Adicionalmente, essas mudanças de fase podem exibir uma histerese (Figura 2.5), o que implica que os ciclos de resfriamento podem não coincidir com a faixa de temperatura observada durante o aquecimento na transição das fases monoclinica e tetragonal (FALVO, 2012).

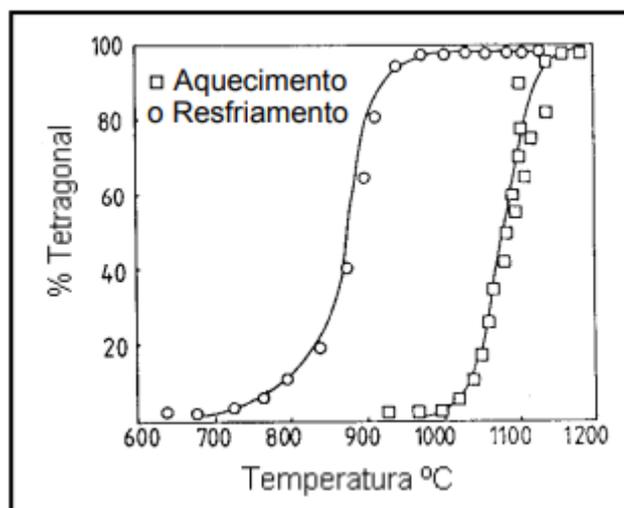


Figura 2.5: Curva de histerese da transformação tetragonal-monoclinica da zircônia pura (Falvo, 2012).

Portanto, o mecanismo de tenacificação por transformação é uma consequência da propagação de uma trinca com comprimento crítico sob tensão, levando à transição da fase tetragonal para monoclinica. Isso resulta na geração de uma considerável tensão compressiva ao redor da trinca, particularmente em sua ponta, o que leva à absorção de energia da trinca, e conseqüentemente, inibe sua propagação (Figura 2.6). Considerando uma matriz com um módulo elástico superior e uma baixa solubilidade sólida da zircônia (Figura 2.7), como é o caso da alumina, com a propagação da trinca, ocorre a formação de um campo de tensões em sua extremidade, resultando na redução da tensão exercida pela matriz sobre a zircônia, permitindo a transformação martensítica (De SOUZA, 2007). A expansão volumétrica (3 a 5%) e as tensões cisalhantes resultantes (1 a 7%), induzem tensões compressivas na ponta da trinca, impedindo o seu deslocamento.

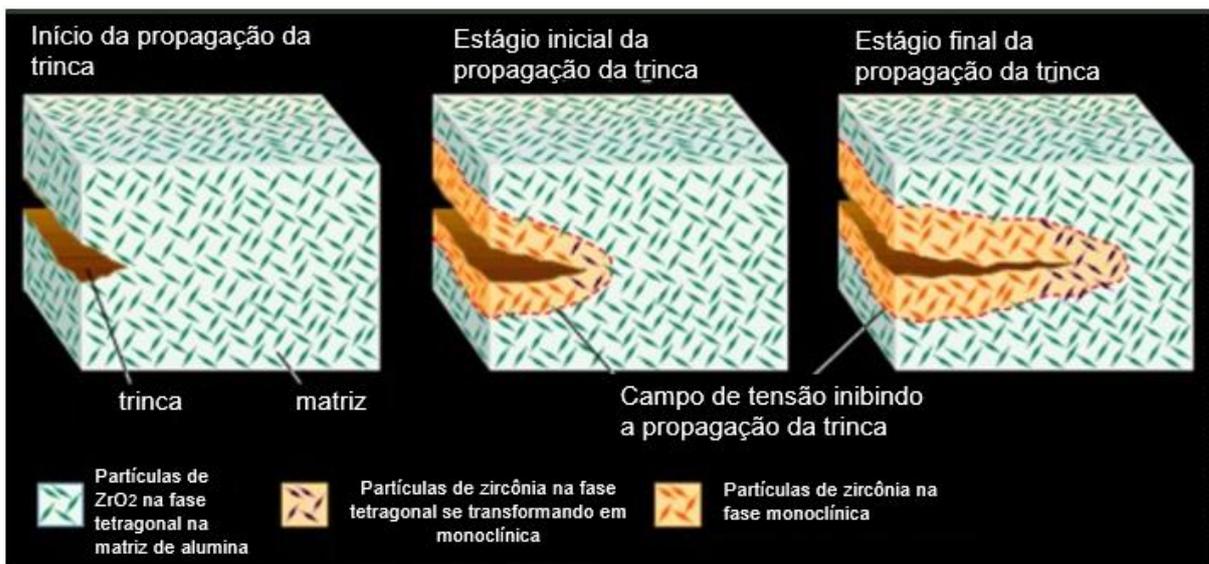


Figura 2.6: Mecanismo de tenacificação martensítica de um sistema alumina-zircônia (Oliveira, 2002).

Adicionalmente, outro mecanismo de tenacificação associado a transformação martensítica e que pode ser induzido pela introdução de agregados de  $ZrO_2$  em uma matriz cerâmica, é o fenômeno de microtrincamento (Figura 2.8). Durante a transformação, o aumento de volume resultante da mudança de fase tetragonal - monoclinica gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada. Isso induz a formação de microtrincas na matriz, evitando assim o acúmulo de energia elástica

na trinca e aumentando a resistência do material de resistir a danos (STEVENS, 1986).

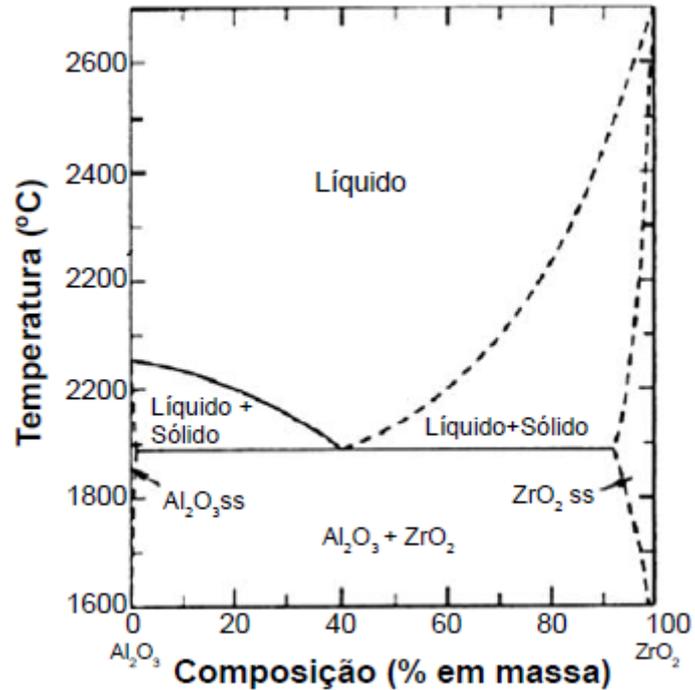


Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Como pode ser observado a zircônia exibe baixa solubilidade em alumina (~1%) acima de  $1600^\circ\text{C}$ . (Da Silva et al. 2014)

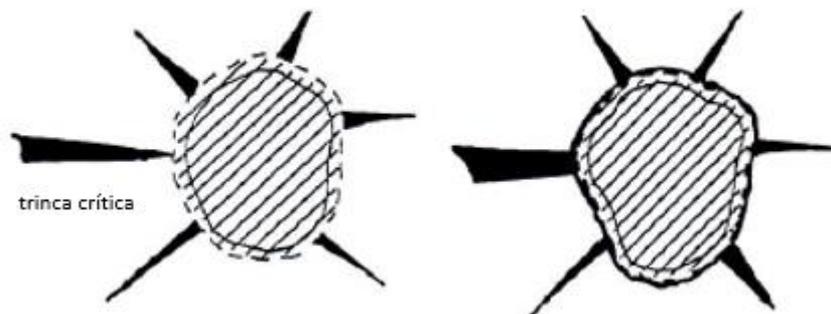


Figura 2.8: Transformação martensítica da zircônia com expansão do volume de 3-5%, ocasionando microtrincamento ao redor da matriz (Stevens, 1986).

## 2.5 COMPORTAMENTO DE REFRAATÓRIOS CONTENDO AGREGADOS DO TIPO AZS

Os agregados AZS (alumina - zircônia - sílica) são classificados como agregados eutéticos, o que significa que são constituídos de uma disposição intimamente entrelaçada das fases presentes no sistema ternário.

A produção desses agregados envolve a fusão de uma mistura das matérias primas, alumina, sílica e zircônia, utilizando arco com eletrodos de grafite. Após a fusão na temperatura liquidus (2000°C), o líquido resultante é solidificado por meio de um resfriamento controlado para obter uma microestrutura melhor definida, conforme ilustrada pelo diagrama de fase do sistema AZS na Figura 2.9 (MIYAJI, 2012).

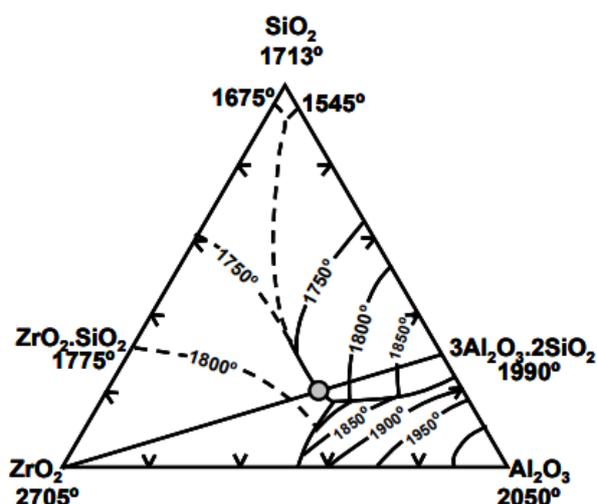


Figura 2.9: Diagrama ternário do sistema AZS (Miyaji, 2012).

Os refratários à base de agregados AZS são comumente empregados em revestimentos de fornos, especialmente para a fusão de vidro. Esses materiais refratários apresentam propriedades atrativas para aplicações como revestimento, incluindo uma elevada resistência à corrosão. Esse desempenho é, em grande parte, atribuído às características microestruturais distintivas, que abrangem a interconexão de cristais de alumina com a matriz vítrea, juntamente com os cristais dendríticos menos solúveis de ZrO<sub>2</sub> (OLIVEIRA, 2002). Além disso, a presença de zircônia e mulita na formação de uma microestrutura complexa permite uma interação entre os agregados eutéticos, resultando em uma maior tenacidade do material, melhorando assim suas propriedades mecânicas e termomecânicas (CARDOSO, 2023).

Cardoso (2023) investigou o impacto dos agregados reciclados de AZS na resistência à fratura de concretos refratários aluminosos. Utilizando o método da cunha em conjunto com a técnica de correlação de imagens digitais (CID), o autor examinou o comportamento dos materiais diante do surgimento e propagação de trincas. Para a pesquisa, foram elaboradas três formulações, incluindo adições de 0, 5 e 10% de agregados reciclados de AZS (denominadas AZS00, AZS05 e AZS10, respectivamente) em substituição parcial à alumina tabular de 0,6-0,2 mm. Os resultados obtidos pelo autor foram apresentados na Tabela 2.1, enfatizando que a introdução de agregados de AZS resultou em um aumento na energia de fratura do refratário. O acréscimo na proporção de agregados implicou em uma elevação correspondente na energia de fratura, promovendo uma maior interação da trinca com a microestrutura do refratário.

Tabela 2.1: Média da energia de fratura obtida para as diferentes composições. Adaptado, CARDOSO (2023).

<b>Composição</b>	<b><math>\gamma_{wof,v}</math> (J/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\gamma_{wof,h}</math> (J/m<sup>2</sup>)</b>
AZS00	102,55	84,50
AZS05	129,00	96,50
AZS10	143,5	99,00

Miyaji (2012) analisou o impacto de agregados eutéticos eletrofundidos de alumina-zircônia (Z) e mulita-zircônia (M), com distintos tamanhos de partículas, na energia de fratura e resistência ao dano por choque térmico de concretos refratários aluminosos. A Figura 2.10 indica que os concretos contendo os agregados eutéticos demonstraram uma energia de fratura superior em comparação com a referência (q26A8 e q26A2), corroborando os achados de Cardoso (2023).

Assim, seria razoável esperar que os concretos incorporando os agregados eutéticos demonstrassem uma maior resistência ao dano por choque térmico. A Figura 2.11 ilustra os valores do módulo elástico retido (Figura 2.11a) e o módulo de ruptura retido (Figura 2.11b) para três valores de  $\Delta T$  (400°C, 800°C e 975°C). Comparando os concretos de referência, aqueles com agregados eutéticos exibiram um E-retido mais elevado após sofrerem choque térmico de  $\Delta T = 800^\circ\text{C}$  e  $\Delta T = 975^\circ\text{C}$  (Figura

2.11a). Em contrapartida, os refratários de referência apresentaram uma maior resistência ao dano por choque térmico na condição de  $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ .

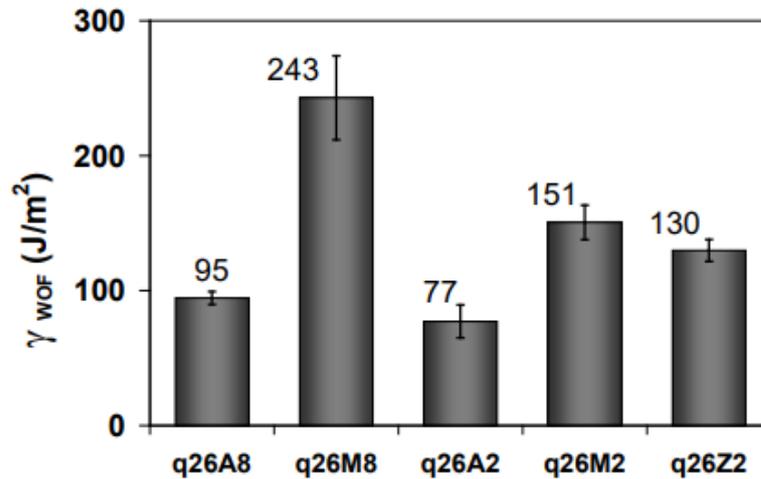


Figura 2.10: Energia de fratura dos concretos contendo agregados eutéticos em comparação aos concretos de referência (Miyaji, 2012).

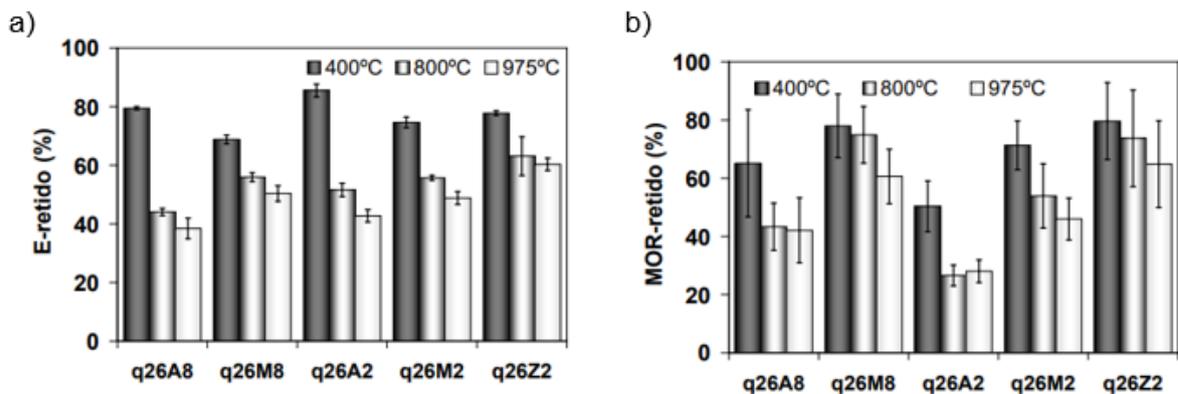


Figura 2.11: a) Módulo elástico retido para diferentes valores de  $\Delta T$  de choque térmico. b) Módulo de ruptura retido para diferentes valores de  $\Delta T$  (Miyaji, 2012) para concretos aluminosos contendo agregados eletrofundidos alumina-zircônia (Z) e mulita-zircônia (M).

No entanto, ao analisar a resistência ao dano por choque térmico pelo módulo de ruptura retido (Figura 2.11b), observa-se que todos os concretos contendo agregados eletrofundidos exibiram valores superiores de MOR-retido para qualquer  $\Delta T$  analisado. Foi reportado ainda que o módulo elástico é uma propriedade sensível à concentração de defeitos presente no material, enquanto o módulo de ruptura é

sensível ao maior defeito presente na amostra durante o ensaio de flexão a três pontos. Assim, poucas trincas podem surgir com o choque térmico ( $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ ) nos concretos de referência, no entanto, esses defeitos se tornam mais extensos (Miyaji, 2012).

Outro ensaio efetuado foi a análise da degradação do módulo elástico e do E-retido ao longo de 11 ciclos de choque térmico com  $\Delta T = 800^\circ\text{C}$ . Na Figura 2.12a, nota-se que os concretos de referência exibem um módulo elástico superior, especialmente no ciclo 0 (antes do choque térmico). No entanto, mesmo com o módulo elástico superior dos concretos de referência ao longo dos ciclos, é evidente que o E-retido é maior para as composições contendo agregados eutéticos, indicando um aumento na resistência ao dano por choque térmico. Tal fato está associado ao efeito tenacificador dos agregados eutéticos na microestrutura (Miyaji, 2012).

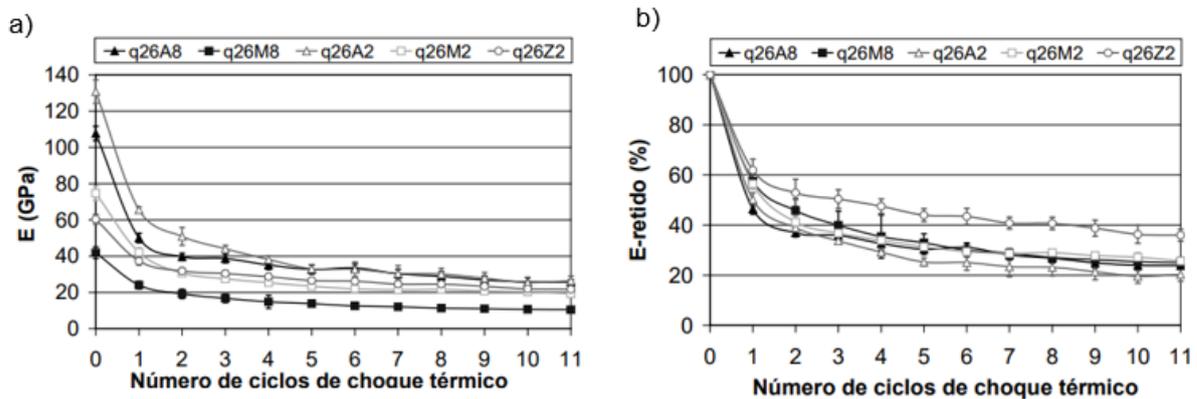


Figura 2.12: a) Degradação do módulo elástico ao longo de 11 ciclos de choque térmico, e b) módulo elástico retido em função dos 11 ciclos de choque térmico para concretos aluminosos contendo agregados eletrofundidos alumina-zircônia (Z) e mulita-zircônia (M) (Miyaji, 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E COMPOSIÇÕES ANALISADAS

Foram desenvolvidas três composições de concretos refratários vibrados aluminosos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC), baseadas no modelo de Andreasen (Miyaji, 2012) e considerando o coeficiente de distribuição  $q = 0,26$ . As matérias primas utilizadas foram alumina tabular ( $d < 6$  mm), alumina calcinada (CL370), alumina reativa (CT 3000SG), sendo todas fornecidas pela empresa Almatris (Brasil). Cerca de 4%-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys, França) foi adicionado como ligante as formulações estudadas. A fim de se identificar o efeito do uso de alguns agregados contendo zircônia nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos concretos elaborados, avaliou-se um concreto de referência contendo apenas agregados de alumina (Ref.) e outros dois contendo um total de 4 %-vol de zircônia. Para isso, uma das composições continha 6,6%-p de agregados de zircônia parcialmente estabilizada com cálcio (ZEC) e 15%-p de agregados zircônia-espínélio (ZEFZ), ambos fornecidos pela empresa Elfusa (Brasil), conforme indicado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composições dos concretos aluminosos avaliados neste trabalho.

MPs (%-p)	Referência	ZEC	ZEFZ
Alumina Tabular ( $d < 6$ mm)	89,0	82,4	74,0
Alumina Calcinada (CL370)	5,0	5,0	5,0
Alumina reativa (CT3000SG)	2,0	2,0	2,0
Cimento (Secar 71)	4,0	4,0	4,0
Zircônia (ZEC)	-	6,6	-
Zircônia-Espínélio (ZEFZ)	-	-	15,0
<b>Total de <math>ZrO_2</math> (%vol)</b>	-	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>

#### 3.2 PROCESSAMENTO DOS CONCRETOS

Os procedimentos para o processamento dos concretos foram executados de forma rigorosa. Primeiramente, as matérias primas constituintes (Tabela 3.1) foram

previamente pesadas de acordo com a formulação desenvolvida, totalizando 3 kg para cada composição. Após a pesagem, a sequência de etapas realizadas durante a mistura foi a seguinte:

1. Homogeneização da massa seca por 30 segundos em reômetro planetário, com uma rotação inicial mais baixa;
2. A adição de água destilada ao concreto foi realizada aos poucos, sendo a rotação aumentada até se atingir a velocidade máxima permitida pelo equipamento, até o momento em que foi identificado seu ponto de virada (homogeneização total).
3. Por fim, foi adicionado o restante da água, mantendo a mistura por mais 3 minutos.

Posteriormente, os concretos foram adicionados em moldes com formato prismático (150 mm x 25 mm x 25 mm), sendo os corpos de prova colocados em sacos plásticos e na presença de um béquer com água para garantir a umidade no ambiente de cura. Esta etapa de cura foi conduzida em uma estufa a 40°C por 24 horas, seguido de uma etapa de secagem a 110 °C por mais 24 horas. Após a secagem, alguns corpos de prova foram ensaiados à seco (110°C) e os demais foram queimados nas temperaturas de 1000°C, 1250°C e 1500°C por 5 h e usando uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS SELECIONADOS E DOS REFRAATÓRIOS PREPARADOS

As técnicas de caracterização empregadas foram selecionadas com o propósito de avaliar o efeito da adição de agregados a base de  $ZrO_2$  e  $MgAl_2O_4-ZrO_2$  no comportamento termomecânico de concretos refratários aluminosos. Cada técnica de caracterização foi executada de acordo com os procedimentos descritos nos itens a seguir:

### 3.3.1 Agregados

#### 3.3.1.1 Fluorescência de Raios X

A composição química dos agregados de ZEC e ZEFZ foram determinados pela técnica de fluorescência de raios X. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da marca Shimadzu modelo EDX-720, que se encontra no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE). O equipamento possui um tubo de raios X com anodo de Rh que opera entre 5-50kV e 1-1000  $\mu$ A.

Essa técnica analítica é capaz de identificar e quantificar os elementos químicos presentes nos agregados através da excitação dos átomos da amostra por meio da emissão de raios x por uma fonte radioativa, provocando a ionização dos elétrons do interior dos níveis dos átomos, ocasionando em um salto quântico dos elétrons para o preenchimento de vacâncias. Esse salto induz a emissão de um fóton de raios X de energia característica e bem definida para cada elemento (GOMES, 2018). A intensidade da energia emitida é correlacionada com a concentração de cada elemento presente nos agregados avaliados neste estudo.

#### 3.3.1.2 Picnometria de Hélio

Nesse ensaio foi analisada a densidade real dos agregados através da picnometria de hélio. A técnica consiste na variação de gás hélio entre uma câmara de volume conhecido e uma câmara com os agregados a serem analisados. A matéria prima foi colocada na câmara do picnômetro e, em seguida, o vazio presente na câmara foi preenchido por gás hélio. Portanto, conhecendo a massa seca do agregado e a diferença do volume de gás hélio necessário para preencher a câmara vazia e com a presença do agregado, determinou-se a densidade real da amostra.

$$D_r = \frac{m_s}{(V_v - V_a)} \quad (3.1)$$

Onde,  $m_s$  é a massa seca (g);  $V_v$  é o volume da câmara vazia ( $\text{cm}^3$ ) e  $V_a$  o volume com a câmara contendo o agregado.

### 3.3.1.3 Distribuição de Tamanho de Partículas

As distribuições de tamanhos de partículas dos agregados ZEC e ZEFZ foram obtidas através da técnica de peneiramento a seco. Nesse processo, alíquotas dos agregados com massa pré-determinada foram analisadas usando peneiras com aberturas de malha específicas. As partículas de tamanho maior do que a abertura da malha ficaram retidas, permitindo apenas a passagem das partículas menores.

A sequência das peneiras usadas foi 25, 35, 50, 60, 80, 120, 170, 200, 230 e 325 mesh. Os agregados foram submetidos a agitação mecânica por 20 minutos, seguido pela pesagem da massa retida em cada peneira e o cálculo da porcentagem retida.

### 3.3.1.4 Difração de Raios X

A identificação das fases mineralógicas dos agregados ZEC e ZEFZ foram determinadas utilizando a técnica de difração de raios X. As amostras foram analisadas como recebidas, ou seja, sem a realização de uma etapa de cominuição ou secagem da matéria prima. Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca D8 Advance - Bruker, sendo realizada uma corrida padrão ( $2\theta$  variando de  $15^\circ$  a  $70^\circ$ ) com passo de 0,02 graus, 40 keV e 25 mA, além da utilização de anodo de cobre (comprimento de onda igual a 1,54 angstroms) para realizar a identificação das fases cristalinas presentes.

## 3.3.2 Concretos refratários

### 3.3.2.1 Ensaio de fluidez

O teor de água adicionado aos concretos refratários foi ajustado e determinado a partir de ensaios de fluidez, sendo que a medição foi realizada de acordo com a Norma ASTM 1445-13. Neste caso, as misturas foram vertidas em um molde cônico

(diâmetro inferior = 125 mm), sendo o mesmo posteriormente retirado e o concreto foi mantido sob vibração por 1 minuto.

A fluidez representa o valor de aumento percentual do diâmetro inicial da amostra sendo calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Fluidez (\%)} = \frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3.2)$$

onde,  $D_f$  é o diâmetro final da amostra (após o espalhamento do material) e  $D_i$  o diâmetro inicial (125 mm).

### 3.3.2.2 Porosidade aparente e densidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a Norma ASTM C830-00 utilizando o princípio de Arquimedes para analisar o percentual do volume de poros abertos na microestrutura do concreto. Foram ensaiados corpos de prova secos a 110°C e queimados a 1000°C, 1250°C e 1500°C por 5 horas, utilizando o querosene para as amostras secas e a água como líquido de imersão para as demais. Foram elaboradas um total de 5 amostras para cada condição analisada. A porosidade aparente foi calculada como indicado abaixo:

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100\% \quad (3.3)$$

onde, PA é a porosidade aparente (%);  $m_u$  é a massa da amostra úmida (g),  $m_s$  é a massa da amostra seca (g) e  $m_i$  a massa da amostra imersa no líquido (g).

A densidade aparente representa a razão pela relação entre a massa do corpo de prova e o seu volume, levando em consideração a contribuição dos vazios contidos na microestrutura. Este parâmetro foi determinado usando a equação:

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times l \quad (3.4)$$

onde,  $DA$  é a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ );  $mu$  é a massa da amostra úmida (g),  $ms$  é a massa da amostra seca (g);  $mi$  é a massa da amostra imersa no líquido (g) e  $l$  é a densidade do líquido ( $\text{g/cm}^3$ ).

### 3.3.2.3 Resistência mecânica

Foi conduzido o ensaio de resistência à flexão em três pontos de acordo com a Norma ASTM C133-97, sendo utilizado corpos de prova prismáticos com dimensões de  $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$  após a secagem ( $110^\circ\text{C}$ ) e queima nas temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  por 5h e esses corpos de prova foram ensaiados em conjunto de cinco amostras para cada temperatura.

Os experimentos foram realizados em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC (modelo DL10000) e o módulo de ruptura ( $\sigma_r$ ) foi calculado como indicado a seguir:

$$\sigma_r = \frac{3}{2} \frac{P.L}{b.h^2} \quad (3.5)$$

onde,  $P$  é a carga de ruptura (N);  $L$  a distância entre os apoios da base (127 mm);  $b$  é a largura (mm) e  $h$  a espessura do corpo de prova (mm).

### 3.3.2.4 Módulo elástico após queima

O ensaio utilizado para mensurar o módulo elástico dos materiais estudados segue a norma ASTM E1876-15. Este é um ensaio não destrutivo, baseado na técnica de excitação por impulso (Sonelastic, ATCP, Brasil) para medir a rigidez das amostras em duas situações diferentes: i) após os tratamentos térmicos conduzidos até  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  por 5 horas; ii) à temperatura ambiente, após ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos durante os ensaios de choque térmico. Foram utilizados corpos de amostra prismáticos de dimensões de aproximadamente  $150 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ .

O teste consistiu na excitação do corpo de prova, por meio do contato com um pistão conectado na base do dispositivo, resultando na emissão de frequências vibracionais, que foram detectadas instantaneamente por um sensor acústico (transdutor). Usando as equações de Pickett (LOPES, 2017), que correlacionam a frequência natural de vibração da amostra, o módulo elástico e as dimensões da amostra, o módulo de Young é calculado.

### 3.3.2.5 Variação linear dimensional após queima

O ensaio de variação linear dos corpos de prova foi baseado na norma ASTM C113-14, no qual é medido o comprimento do corpo de prova prismático antes e depois da queima nas temperaturas de 1000°C, 1250°C e 1500°C por 5 horas. Esse teste permite avaliar a influência das transformações de fase e da sinterização na microestrutura do concreto. Este parâmetro foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$VLD = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (3.6)$$

onde,  $L_i$  é o comprimento inicial do corpo de prova e  $L_f$  o seu comprimento final.

### 3.3.2.6 Resistência ao choque térmico

O ensaio de choque térmico foi conduzido de acordo com a norma ASTM C1171, o qual consistiu em determinar a capacidade do material em resistir às tensões provocadas por mudanças bruscas de temperatura. Para este ensaio, foram utilizadas amostras prismáticas com dimensões de 150 x 25 x 25 mm, pré queimadas a 1500°C por 5 horas. Os materiais foram submetidos a ciclos térmicos alternados de aquecimento e resfriamento, e a cada dois ciclos, seu módulo elástico foi analisado como descrito na seção 3.3.2.4.

Neste procedimento as amostras foram inseridas em um forno pré-aquecido a 1025°C, sendo estas mantidas por 15 minutos em seu interior assegurando que as

mesmas estavam uniformemente aquecidas em todo o seu volume dentro de um forno. Após este período, elas foram retiradas e colocadas sobre uma bandeja (15 min), sujeitando os materiais analisados a um choque térmico estático à temperatura ambiente. Cada ciclo completo deste processo tem uma duração de 30 minutos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DOS AGREGADOS A BASE DE ZIRCÔNIA

A Tabela 4.1 apresenta a composição química dos agregados ZEC e ZEFZ, obtida por meio dos ensaios de fluorescência de raio X. O agregado ZEC (zircônia parcialmente estabilizada) é constituído por 87,29%-p de zircônia e 3,48%-p de CaO, sendo este último o responsável pela estabilização da fase tetragonal. Contudo, outras impurezas em menores quantidades, como SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O, também estão contidos neste material, podendo estas serem advindas das matérias-primas iniciais utilizadas.

Tabela 4.1: Composição química e densidade real dos agregados contendo zircônia estudados neste trabalho.

Óxidos (%-p)	ZEC	ZEFZ
Na <sub>2</sub> O	1,48	-
MgO	0,16	17,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	46,71
SiO <sub>2</sub>	6,25	8,48
CaO	3,48	0,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,11
ZrO <sub>2</sub>	87,29	26,41
<b>Densidade real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>5,75 +/- 0,01</b>	<b>3,81 +/- 0,01</b>

No caso do ZEFZ (agregado espinélio-zircônia), apenas 26%-p de ZrO<sub>2</sub> foi encontrada na composição deste material, sendo o restante correspondente aos constituintes da fase espinélio (MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e algumas impurezas, como SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em função destas diferenças entre os componentes químicos presentes nos agregados, a densidade real destes materiais também variou consideravelmente, sendo o ZEC aquele com maior densidade (5,75 g/cm<sup>3</sup>) devido a maior quantidade de ZrO<sub>2</sub> contida neste agregado.

Os difratogramas obtidos para as matérias-primas analisadas (Figura 4.1) indicaram a presença de zircônia monoclinica e espinélio de aluminato de magnésio no ZEFZ, enquanto o ZEC apresentou picos tanto da fase tetragonal quanto da monoclinica. Portanto, este último é um agregado parcialmente estabilizado, o que

aponta que o teor de cálcio presente não foi suficiente para estabilizar totalmente a zircônia. Apesar do óxido de magnésio também poder desempenhar o papel de estabilizante das fases polimórficas do  $ZrO_2$ , é importante notar que o  $MgO$  presente na composição do ZEFZ está associado ao espinélio pré-formado. Isso se evidencia pelo fato de que a análise de difração de raios X não indicou a presença de fases metaestáveis da zircônia à temperatura ambiente.

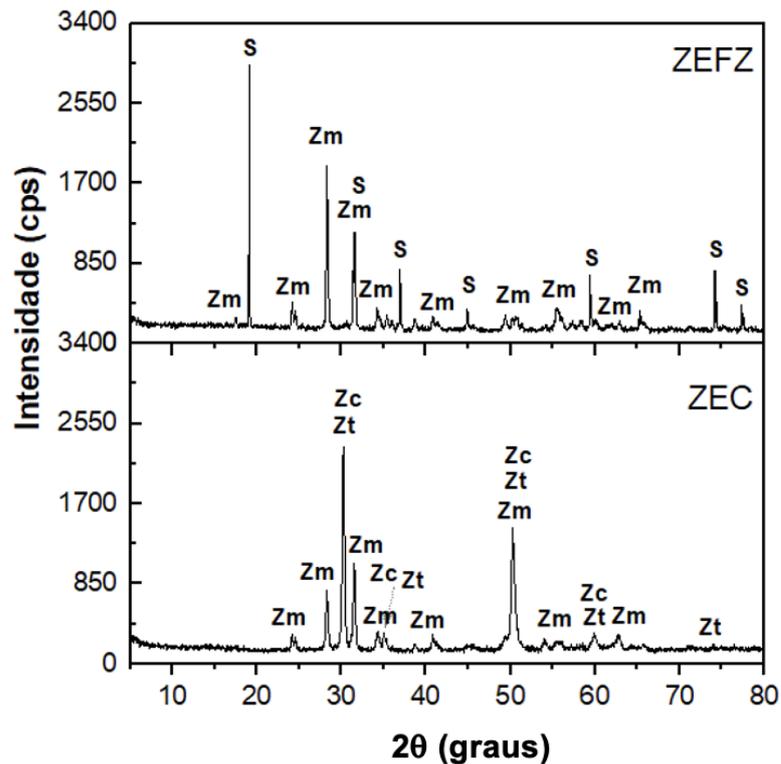


Figura 4.1: Difratomogramas dos agregados a base de zircônia selecionados. Fases identificadas: Zm = zircônia monoclinica (86-1451), Zc =  $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$  (77-2287), Zt = zircônia tetragonal (80-2155), S =  $MgAl_2O_4$  (75-710).

A partir de ensaios de peneiramento foi possível determinar a distribuição de tamanho de partículas dos agregados. As Figuras 4.2(a) e 4.2(c) mostram as curvas das distribuições discretas do ZEC e ZEFZ, respectivamente, indicando que os dois materiais são constituídos por partículas menores do que  $700\ \mu m$ . Observou-se ainda que ambos agregados apresentaram uma grande quantidade das partículas (40%) com tamanhos próximos a  $300\ \mu m$ .

Analisando as distribuições acumuladas, os agregados de ZEC (Figura 4.2 (b)),

apresentaram uma curva que indica que 90%, 50% e 10% das partículas possuem tamanhos menores que 500  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Por outro lado, os agregados de ZEFZ eram um pouco mais finos, visto que eles eram constituídos por 90%, 50% e 10% de partículas com tamanhos equivalentes a 450  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

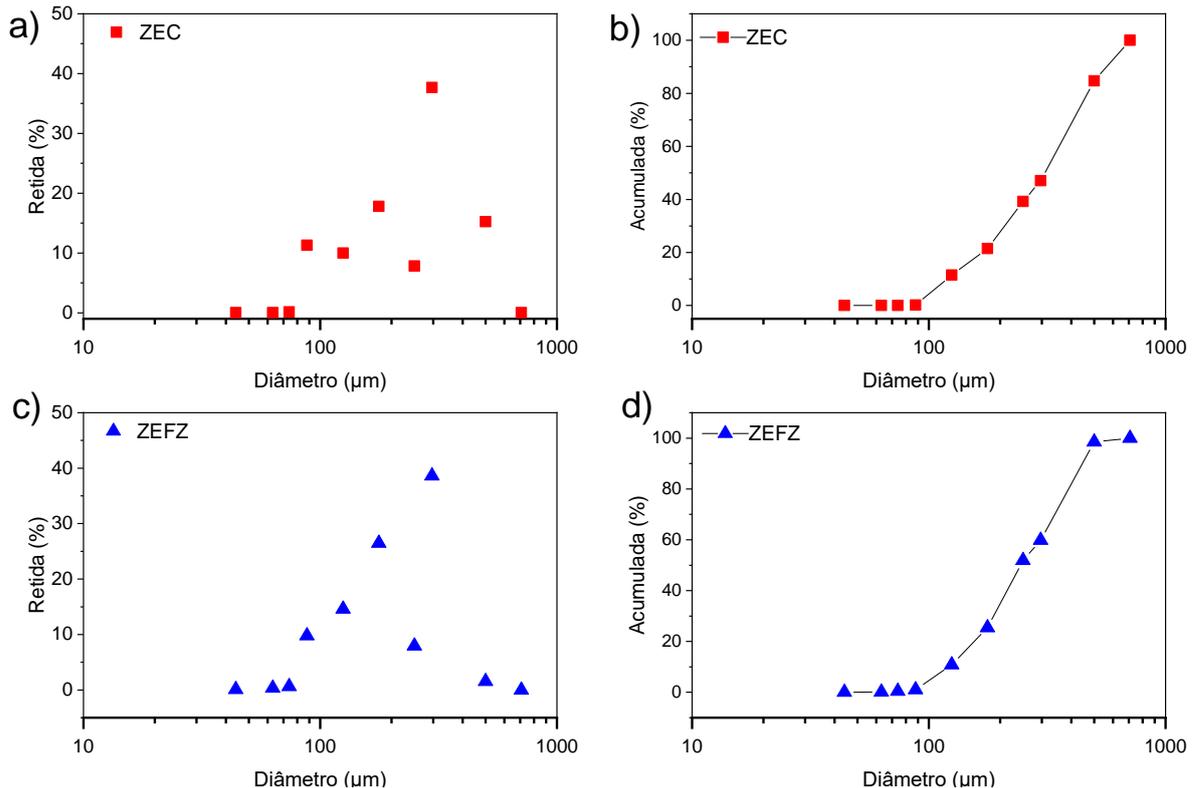


Figura 4.2: Curvas de distribuição do tamanho de partículas dos agregados. Curva discreta do (a) ZEC e (c) ZEFZ. Curva acumulada do (b) ZEC e (d) do ZEFZ.

## 4.2 AVALIAÇÃO DOS CONCRETOS REFRAATÓRIOS

### 4.2.1 Fluidez e teor de água

A Tabela 4.2 exibe os teores de água adicionados a cada composição desenvolvida, juntamente com os resultados de fluidez obtidos. Nota-se que uma maior quantidade de água foi requerida na preparação dos concretos contendo agregados de zircônia (ZEC e ZEFZ) em comparação com o material de referência a base de alumina. No entanto, mesmo com o aumento no teor de líquido, o refratário

ZEFZ continuou exibindo menor fluidez vibrada e não atingindo o nível de espalhamento inicialmente delineado (~130%). Esse comportamento pode estar associado às características dos agregados utilizados (porosidade, morfologia, etc.), uma vez que o ligante e o ajuste granulométrico usado foi o mesmo para as três composições estudadas. Diferenças na morfologia dos agregados pode aumentar o atrito entre as partículas do concreto durante o processo de escoamento, o que conseqüentemente afeta o seu comportamento de fluidez, conforme discutido por Gerotto et al. (2000). Optou-se por limitar o teor de água a 4,8%-p para o processamento do concreto ZEFZ para evitar grandes diferenças na porosidade final desta composição, o que afetaria negativamente as propriedades mecânicas das amostras preparadas.

Tabela 4.2: Teor de líquido utilizado no processamento e resultado de fluidez para os concretos analisados.

<b>Composição</b>	<b>Teor de água (%-p)</b>	<b>Fluidez vibrada (%)</b>
Referência	4,3	128,3
ZEC	4,6	138,4
ZEFZ	4,8	103,7

#### **4.2.2 Propriedades físicas e mecânicas**

A Figura 4.3a exibe os resultados de resistência mecânica obtidos a temperatura ambiente para amostras coletadas após secagem e queima em altas temperaturas. Observou-se que a adição de maiores teores de água durante o processamento dos concretos ZEC e ZEFZ resultou na diminuição do módulo de ruptura destes refratários após secagem a 110°C. Com o aumento da temperatura até 1000°C, ocorre ainda a fragilização da estrutura destes materiais devido a eliminação da água quimicamente ligada (decomposição dos hidratos resultantes da atuação do cimento), o que ocasiona uma queda nos valores de resistência à flexão das três composições estudadas.

A sinterização de refratários aluminosos contendo cimento normalmente é identificada acima de 1100°C (MALIMPENSA, 2023). Estas transformações induzidas na microestrutura justificam o aumento da resistência mecânica dos concretos quando

estes foram submetidos à queima a 1250°C e 1500°C (Figura 4.3a). Apesar da menor resistência mecânica inicial (após secagem) das amostras contendo os agregados zircônia-espínélio (ZEFZ), verificou-se que o posterior tratamento térmico deste refratário promoveu uma otimização da microestrutura e a obtenção de valores de módulo de ruptura semelhantes aos do material de referência. Por outro lado, o concreto com agregados de ZEC apresentou uma resistência mecânica menor que os demais, apresentando um comportamento inferior neste quesito.

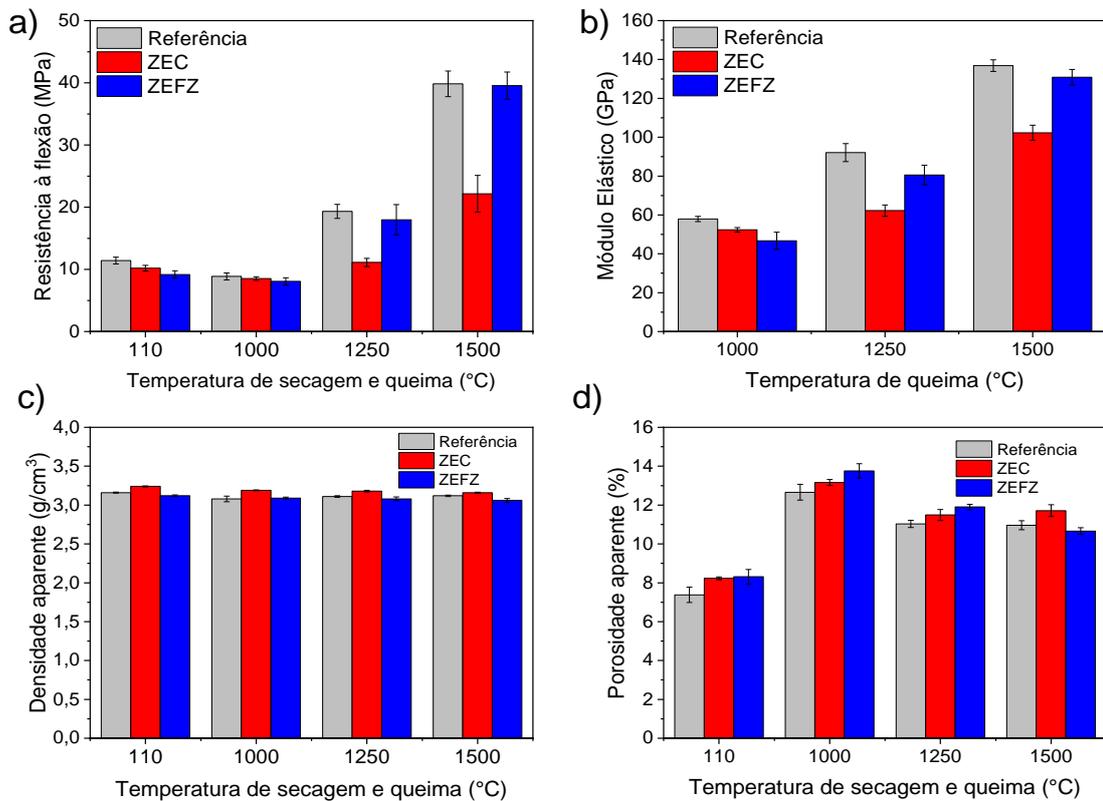


Figura 4.3: (a) Resistência à flexão, (b) módulo elástico, (c) densidade aparente e (d) porosidade aparente dos concretos refratários aluminosos contendo agregados de alumina (referência), zircônia parcialmente estabilizada com cálcio (ZEC) e zircônia-espínélio (ZEFZ).

Segundo Yoo, H. *et al* (2023), a zircônia parcialmente estabilizada com cálcio possui um coeficiente de expansão térmica de aproximadamente  $8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto a alumina tem um coeficiente de  $7,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (CALLISTER e RETHWISCH, 2009). Essa diferença pode explicar a menor da resistência mecânica do concreto

ZEC, visto que defeitos podem ter sido gerados na região de interface agregado-matriz devido a diferença no coeficiente de expansão térmica dos materiais presentes na microestrutura (Prata et al., 2000).

A mesma tendência identificada nos resultados de resistência mecânica foi confirmada nos dados do módulo elástico dos refratários, indicando o aumento da rigidez das amostras após queima a 1250°C e 1500°C. Novamente, o concreto ZEC teve desempenho inferior aos demais após estes tratamentos térmicos, o que pode estar relacionado com o aparecimento de defeitos ou a sinterização incompleta desta cerâmica nas condições analisadas.

Além disso, as amostras queimadas apresentaram um pequeno decréscimo em seus valores de densidade aparente quando comparado com os refratários analisados após a etapa de secagem (Figura 4.3c). Tal fato está relacionado com a eliminação das fases hidratadas e rearranjo das fases contidas nestes refratários. A maior densidade aparente do concreto ZEC é justificada pela maior densidade do agregado contido nesta composição (5,75 g/cm<sup>3</sup>, Tabela 4.1).

Por sua vez, os três concretos analisados exibiram um aumento na porosidade aparente em função da temperatura, atingindo seu valor máximo a 1000°C (Figura 4.3d). Como mencionado anteriormente, este comportamento está relacionado a decomposição das fases hidratadas do ligante hidráulico (CAC), que, em temperaturas acima de 200°C, resultam na saída de vapor d'água, levando ao aparecimento de vazios (poros) na microestrutura dos refratários (SALOMÃO et al., 2008). A diminuição da porosidade das amostras submetidas à queima a 1250°C e 1500°C confirma o efeito positivo das transformações associadas ao processo de sinterização destes materiais. Além disso, a redução da porosidade no concreto que contém os agregados ZEC pode estar relacionada à formação de fase líquida em altas temperaturas, devido à presença de óxidos fundentes nos agregados "como recebido" (Tabela 4.1), favorecendo o processo de densificação.

A diminuição pronunciada da porosidade aparente das amostras do concreto ZEFZ com o aumento da temperatura de queima indica a efetiva densificação deste material e justifica os elevados valores da resistência mecânica e módulo elástico deste refratário (Figura 4.3).

Complementarmente, a Figura 4.4 exibe a variação linear dimensional dos concretos submetidos a diferentes temperaturas de queima. Inicialmente, a 1000°C, observa-se a retração das amostras, possivelmente como resultado da saída de água quimicamente ligada da estrutura. Contudo, com o aumento da temperatura de queima, o sistema contendo agregados de ZEC apresentou uma retração acentuada a 1250°C. Este comportamento pode estar relacionado a formação de fase líquida e a sinterização da microestrutura, conforme mencionado por Miyaji (2012), devido à presença mais pronunciada de fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Tabela 4.1) nos agregados utilizados nesta composição. Por outro lado, o aumento da temperatura induz algumas transformações de fases expansivas (p.e. formação dos aluminatos de cálcio  $\text{CA}_2$  e  $\text{CA}_6$ ) a partir da interação do  $\text{CaO}$  (derivado do CAC) com as aluminas reativas (CINTRA *et al*, 2008) contidas na fração da matriz dos refratários preparados. Por esta razão, as amostras analisadas apresentaram expansão após queima a 1500°C (Figura 4.4).

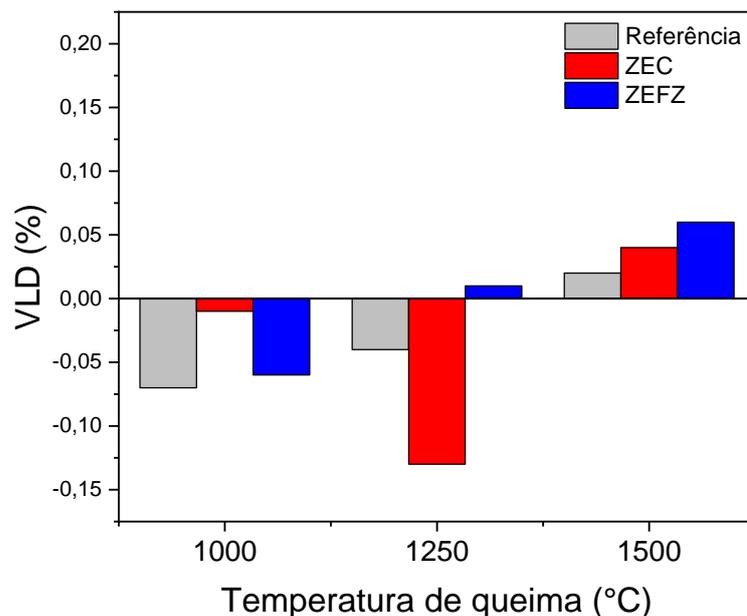


Figura 4.4: Variação linear dimensional dos concretos aluminosos estudados após tratamentos térmicos a 1000°C, 1250°C e 1500°C por 5 h.

### 4.2.3 Resistência ao Choque térmico

Verificou-se que o concreto contendo o agregado ZEFZ apresentou um desempenho similar de resistência ao choque térmico ao do material de referência (Figura 4.5). Em contrapartida, o sistema contendo o agregado ZEC exibiu uma redução significativa do módulo elástico absoluto inicial e aquele medido ao longo dos ciclos térmicos efetuados.

Inicialmente, o concreto com ZEC apresentou o menor módulo elástico absoluto na ausência de choque térmico (ciclo 0), o que pode ser justificado pela maior porosidade presente nas amostras queimadas a 1500°C, quando comparado aos outros concretos analisados, conforme observado na Figura 4.3d. Adicionalmente esta composição exibiu um declínio acentuado no módulo elástico (Figura 4.5b), indicando um aumento no número de defeitos na microestrutura devido à severidade do choque térmico. Isso provavelmente ocorreu devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica entre o agregado e a matriz (Miyaji, 2012), resultando em microtrincas adicionais neste material.

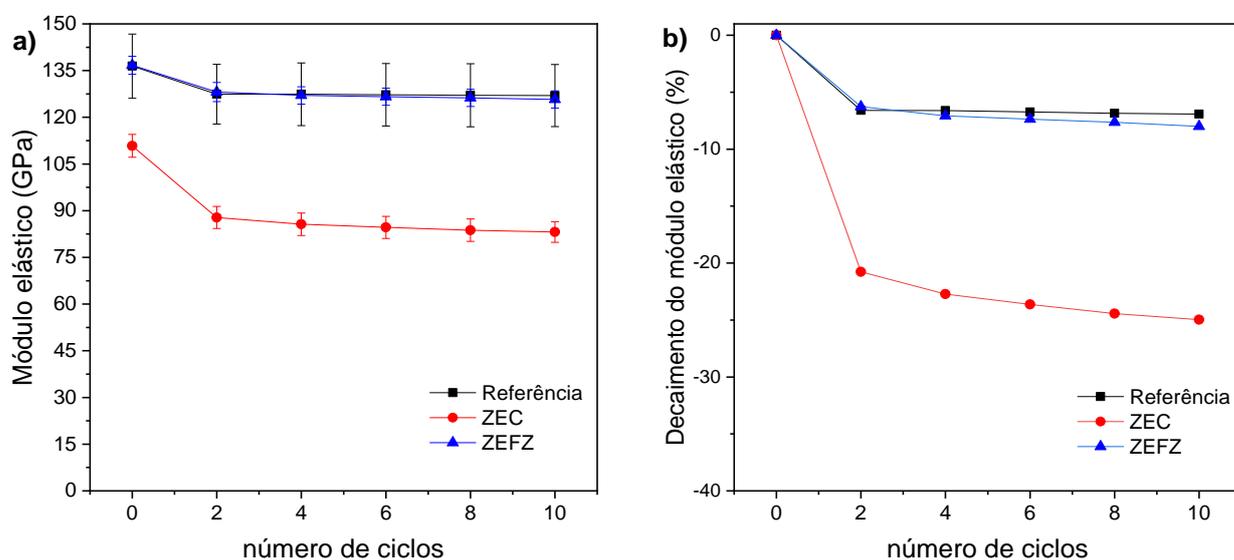


Figura 4.5: (a) Módulo elástico absoluto e (b) decaimento do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico conduzidos com  $\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$ . As amostras dos refratários avaliados foram previamente queimadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 5h.

Assim, comparando com as informações obtidas da literatura, observou-se que inicialmente os agregados ZEFZ e ZEC não ocasionaram um efeito significativo na resistência ao dano por choque térmico. Especificamente, o concreto contendo o ZEC apresentou propriedades mecânicas inferiores quando comparado a referência. No entanto, após o segundo ciclo, os concretos contendo os agregados aqui analisados foram eficientes neste tipo de solicitação termomecânica, apresentando valor de decaimento do módulo elástico muito pequeno quando comparando o módulo elástico do segundo ciclo com os demais, tal característica pode indicar que poucas trincas (defeitos) estão surgindo nos concretos ao longo dos ciclos térmicos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram avaliadas três formulações de concreto refratário, sendo uma constituída de agregados de zircônia ( $ZrO_2$ ), outra de espinélio - zircônia ( $MgAl_2O_4-ZrO_2$ ) e uma de referência. Almejou-se avaliar o efeito destes agregados no comportamento mecânico e termomecânico dos concretos elaborados.

Os resultados indicaram que os agregados incorporados aos concretos apresentaram diferenças significativas quanto as suas composições químicas e mineralógica. Por exemplo, o agregado de ZEC possui 87,29%-p de zircônia em sua composição, enquanto para os agregados de ZEFZ apenas 26%-p deste óxido. A presença de picos da fase tetragonal e monoclinica do  $ZrO_2$  no ZEC, indicou que a porcentagem de CaO presente na composição do agregado (3,48%-p) não foi suficiente para estabilizar completamente a zircônia, enquanto o ZEFZ apresentou somente duas fases cristalinas, zircônia monoclinica e espinélio de aluminato de magnésio. Além disso, algumas impurezas foram identificadas nos agregados escolhidos e tais compostos influenciaram principalmente as propriedades mecânicas do concreto contendo ZEC após tratamentos térmicos em altas temperaturas.

A substituição parcial da alumina tabular pelos agregados de ZEFZ e ZEC ocasionou, em geral, a necessidade de maiores teores de água durante o processamento dos concretos para alcançar a faixa de fluidez vibrada desejada. Conseqüentemente, obteve-se corpos de prova com maior porosidade, menor módulo elástico e resistência mecânica em comparação com a referência, nas condições analisadas. Entretanto, destaca-se que o concreto contendo os agregados de zircônia-espinélio (ZEFZ) demonstrou propriedades mecânicas semelhantes ao material de referência após o tratamento térmico a 1250°C e 1500°C, ocorrendo a otimização da microestrutura após a sinterização do material.

Por sua vez, a incorporação do ZEC ao concreto aluminoso resultou na redução das propriedades mecânicas, possivelmente decorrente da diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a interface agregado-matriz, levando à geração de defeitos na microestrutura final.

O ensaio de choque térmico revelou que o concreto contendo os agregados ZEC apresentou maior decaimento do módulo elástico no segundo ciclo, em

comparação com os outros dois. Essa disparidade pode ser justificada pela diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e o agregado. Por sua vez, o refratário contendo o ZEFZ, demonstrou um desempenho semelhante ao concreto de referência. Após o segundo ciclo térmico, observou-se que ambos os concretos com agregados contendo  $ZrO_2$  apresentaram boa resistência ao dano por choque térmico, o que foi evidenciado pela baixa variação no decaimento do módulo elástico ao longo dos demais ciclos.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar a microestrutura dos concretos elaborados, por meio de microscopia eletrônica, visando examinar o impacto das transformações de fase no aparecimento de defeitos e trincas nestas cerâmicas.

Avaliação da energia de fratura dos concretos estudados neste trabalho, utilizando o método de cunha em conjunto com a técnica de correlação de imagens digitais (CID), visando identificar a ação tenacificadora dos agregados escolhidos.

Analisar custos e verificar a viabilidade econômica da substituição dos agregados de alumina tabular pelo ZEC e ZEFZ. Isso implicaria em levar em consideração o custo das matérias-primas, bem como realizar uma análise da aplicação in situ dos concretos para mensurar o tempo de vida dos três tipos de concretos aqui avaliados como revestimentos em equipamentos siderúrgicos para acrescentar essa variável ao indicador de viabilidade econômica.



## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C133-97 - **Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories**. West Conshohocken, 2021. 6-p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C830-00 - **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure**. West Conshohocken, 2023. 5-p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C1445-13 - **Standard Test Method for measuring consistency of castable refractory using a flow table**. West Conshohocken, 2018. 5-p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C1171 - **Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories**. West Conshohocken, 2022. 3-p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C113-14 - **Standard Test Method for Reheat Change of Refractory Bricks**. West Conshohocken, 2014. 3-p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. C1419 - **Standard Test Method for Sonic Velocity in Refractory Materials at Room Temperature and Its Use in Obtaining an Approximate Young's Modulus**. West Conshohocken, 2020. 4-p.

BRAULIO, M. A. L. **Concretos refratários aluminosos espinelizados**. 2008, 281 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

CALLISTER, JR, W.D; RETHWISCH, D.G. **Material Science and Engineering: an Introduction**. 8th ed. Nova Jersey: John Wiley and Sons, Inc, 2009.

CARDOSO, M. Influência do teor de agregados reciclados do tipo  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  (AZS) na energia de fratura de concretos refratários. São Carlos: 2023, 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

CINTRA, G.B; BRAULIO, M.A.L; BRITO, M.A.M; BITTENCOURT, L.R.M; PANDOLFELLI, V.C. **Espinelização in situ e seu efeito na resistência ao choque térmico de concretos refratários**. Ceramica, v.54, p. 287-295, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/qF3Qj6M5fBWM8WZpmRJk5Dx/?lang=pt&format=pdf>.

Acesso em: 04 jan. 2024.

CONSONNI, L.B. **Avaliação de matérias primas alternativas com ação ligante ou sinterizante para concretos refratários**. 2020, 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

DA SILVA, M.V; STAINER, D; AL QURESHI, H.A; HOTZA, D. **Blindagens Cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão**. Cerâmica, v.60, p.323 – 331, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/hJ9RFmzVbJWhNv47QbskvXH/>. Acesso em: 06 nov. 2023.

DE OLIVEIRA, T.M. **Estudo termodinâmico da fratura de blocos refratários eletrofundidos aplicados em fornos de fusão de vidro via simulações computacionais**. São Carlos: 2022, 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

DE SOUZA, C.F. **Resistência à fratura de subestruturas para próteses parciais fixas posteriores de zircônia densa sob testes de fadiga cíclica**. Rio de Janeiro: 2007, 64 f. Dissertação ( Mestrado em Ciência em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FALVO, Tatiani. **Parâmetros de monitoramento na produção industrial de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio.** São Carlos: 2012, 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

FERNANDES, N.G. Desenvolvimento de concreto refratário multifuncional utilizando sílica coloidal como ligante para aplicações na indústria cimenteira. Belo Horizonte: 2015, 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

FERREIRA, L.L.H.C. **Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento.** São Paulo: 2006, 181 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FINI, D.S. Avaliação do Efeito da Adição de Microssilica em concretos contendo  $ZnAl_2O_4$ . 2022, 39 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

GEROTTO, M.V; PILEGGI R.G; PANDOLFELLI V.C. **Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero – cimento auto – escoantes contendo microssilica e microssilica coloidal.** Ceramica v.46, p.296, 200: Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/Kpc6X9Kh5vFBmTym7xN7CXR/?lang=pt#>. Acesso em: 29 nov. 2023.

GOMES, D.T. **Concretos refratários fosfatados para refino de petróleo: Caracterização, Propriedades e adequação ao uso.** São Carlos:2018, 178 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

GOMES, P.H. Uso de refratários recuperados em concretos para canais de corrida. São Carlos: 2021, 105f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

IMERYS, S.A. **Zirconia**. Disponível em: <https://www.imerys.com/minerals/zirconia>. Acesso em: 08 nov. 2023.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L.A.; PANDOLFELLI V.C **Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável**. Cerâmica, v. 53, p. 142-146, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/LcQDbxSf7MHvqRwPHqMz5QM/>. Acesso em: 09 out. 2023.

JUNIOR, V.S.O. Propriedades das Zircônias Monoclínicas nas reabilitações protéticas. Salvador, 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Título de cirurgião – dentista) – Escola de Medicina e Saúde pública Bahiana, Salvador, 2020.

LEAL, J.F.C. **Avaliação dos efeitos da adição de agregados reciclados de  $Al_2O_3$ -SiC-C e  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>-C em concretos refratários**. Fortaleza: 2020, 123f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

LIMA, A.N.C. **Obtenção e caracterização de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado através da síntese por combustão em solução**. Porto Alegre: 2007, 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LOPES, S.J.S. **Desenvolvimento e Caracterização de concretos refratários ligados quimicamente por fosfatos para aplicação em indústrias petroquímicas**. 2017, 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

MAGLIANO, M. V. M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multilizadora em concretos refratários**. 2009, 163f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MAGLIANO, M. V. M, PANDOLFELLI, V. C **Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários**. Cerâmica, v. 56, p.141- 147, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/gmpMxVGHg3BQf57nJ5swkNL/#:~:text=A%20s%C3%A%20Dlica%20coloidal%20apresenta%20especial,quente%20%5B1%2D5%5D>. Acesso em: 09 out. 2023.

MAURO, C.L.P. Avaliação do comportamento de corrosão de concretos refratários contendo  $ZnAl_2O_4$  via simulações termodinâmicas. São Carlos: 2021, 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

MIYAJI, D.Y. **Concretos refratários contendo agregados eutéticos eletrofundidos**: Energia de fratura e resistência ao dano por choque térmico. São Carlos: 2012, 180 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

OLIVEIRA, de L.G. **Efeito do processamento nas propriedades mecânicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou itria**. Rio de Janeiro: 2002, 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

PRATA, L.B; BALDO, J.B; LIBARDI, W. **Interação entre diferentes tipos de agregado e uma matriz típica de concreto refratário de baixo teor de cimento**. Congresso brasileiro de cerâmica. 44. 2000. São Pedro, São Paulo.

SAKO, E.Y. **Concretos refratários espinelizados: projeto da microestrutura e análise da corrosão**. 2012, 153 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SAKO, E.Y; MILANEZ, D.H; BRAULIO, M.A.L; BITTENCOURT, L.R.M; PANDOLFELLI, V.C. **Formação in situ ou adição de espinélio pré formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos?** *Ceramica*, v.56, p. 23-27, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/TmMqb4vMFq4FNC5QJ5KMjWy/?format=pdf>. Acesso em: 07 nov. 2023.

STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramic**. 2. ed. Leeds: Magnesium Elektron LTD, 1986. 51p.

YOO, H; JUYOUNG, K; HWANSEOK, L; IIGUK, J; HEESOO, L. **Phase Formation and Stabilization Behavior of Ca-PSZ by Post-Heat Treatment II: CaO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1-x) (x = 5-10% mol)**. *Metals* 13(10), p.1659, 2023. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/374273790\\_Phase\\_Formation\\_and\\_Stabilization\\_Behavior\\_of\\_Ca-PSZ\\_by\\_Post-Heat\\_Treatment\\_II\\_CaOx-ZrO2\\_1-x\\_x\\_5-10\\_mol](https://www.researchgate.net/publication/374273790_Phase_Formation_and_Stabilization_Behavior_of_Ca-PSZ_by_Post-Heat_Treatment_II_CaOx-ZrO2_1-x_x_5-10_mol). Acesso em: 04 jan. 2024.