

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

**ISOLANTES REFRAATÓRIOS AVANÇADOS PARA ALTA
TEMPERATURA**

VINICIUS FERRO SILVA

SÃO CARLOS -SP

2024

ISOLANTES REFRACTÓRIOS AVANÇADOS PARA ALTA TEMPERATURA

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.

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos
Pandolfelli

Co-orientadora: Profa. Dra. Vânia Regina
Salvini

São Carlos-SP
2024



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

NOME: Vinicius Ferro Silva

RA: 772178

TÍTULO: Isolantes refratários avançados para alta temperatura

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

CO-ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Vânia Regina Salvini

DATA/HORÁRIO: 01/02/2024, 11h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli	8,5	9,0
Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida	8,0	10,0
Média	8,25	9,5

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial e que, com muito esforço, proporcionaram-me todas as oportunidades para que eu pudesse seguir meus sonhos e conquistar o mundo à minha maneira. Dedico também aos meus irmãos, que sempre estiveram ao meu lado independentemente da situação, fazendo parte de toda a minha trajetória. Por fim, dedico este trabalho a todos os meus amigos que, de alguma forma, me ajudaram ou me divertiram, sendo responsáveis pela remoção do peso que a vida carrega, transformando-a em uma viagem mais feliz e divertida ao longo dos anos.

AGRADECIMENTO

Agradeço imensamente aos professores Victor Carlos Pandolfelli e Vânia Regina Salvini pela confiança, apoio, ensinamentos e dedicação não apenas no presente trabalho, mas na vida. Tornaram-se mentores e figuras exemplares enquanto eu fazia parte do Laboratório Alcoa/GEMM e continuarão sendo a minha referência profissional. Expresso também minha gratidão a todos os membros do GEMM, que me proporcionaram uma expansão de conhecimento inestimável, além de terem sido companhias incríveis durante minha passagem pelo grupo. Por fim, agradeço a todos os professores e técnicos que me auxiliaram e/ou ensinaram durante minha jornada na UFSCar.

“Me dei conta, apesar de tudo, que em meio do inverno havia dentro de mim um verão invencível.” (Albert Camus)

RESUMO

Os objetivos deste trabalho compreendem a produção de espumas cerâmicas isolantes não sinterizadas e sua aplicação como revestimento de face quente em fornos de alta temperatura. Para isso, desenvolveu-se uma composição cerâmica isolante específica e avaliou-se suas propriedades à verde e pós sinterização. Os resultados foram comparados com a literatura e indicaram que o método adotado neste trabalho de associar o processamento via espumação direta com a aplicação das espumas à verde, permitiu uma abordagem inovadora em relação à diversos problemas da sociedade atual. A sinterização *in-situ* das espumas cerâmicas tem o potencial de mudar o cenário de isolantes refratários atual, tendo em vista que esta etapa de processamento é a mais custosa em termos energéticos, econômicos e ambientais. Além disso, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ das espumas cerâmicas deste trabalho apresenta vantagens consideráveis ao compararmos com a atual composição a base de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dos materiais comerciais disponíveis, aumentando consideravelmente a durabilidade dos revestimentos isolantes e a eficiência térmica de fornos de alta temperatura. O presente trabalho confirmou estes conceitos ao se verificar o bom desempenho isolante das espumas cerâmicas verdes instaladas como revestimento de face quente em forno Lindberg Blue M do laboratório Alcoa-GEMM como prova de conceito.

Palavras-chave: Espumas. Cerâmicas. Refratários. Isolantes. Revestimento. Sinterização.

ABSTRACT

The objectives of this work encompass the production of non-sintered ceramic insulating foams and their application as a hot-face lining in high-temperature furnaces. To achieve this, a specific insulating ceramic composition was developed, and its properties were evaluated in the green and post-sintering states. The results were compared with the literature and indicated that the approach adopted in this work, associating the direct foaming process with the application of green foams, allowed for an innovative approach to various issues in today's society. The in-situ sintering of ceramic foams has the potential to change the current scenario of refractory insulation, considering that this processing step is the most costly in terms of energy, economy, and environment. Furthermore, the Al₂O₃-CaO system of the ceramic foams in this work presents considerable advantages when compared to the current Al₂O₃-SiO₂ fiber-based composition of commercially available materials, significantly increasing the durability of insulating linings and the thermal efficiency of high-temperature furnaces. This study confirmed these concepts by verifying the good insulating performance of the green ceramic foams installed as a hot-face lining in the Lindberg Blue M furnace at the Alcoa-GEMM laboratory as a proof of concept.

Keyword: Foams. Ceramics. Refractories. Insulating. Lining. Sintering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Gráfico esquemático ilustrativo de k_{ef} , k_{cond} , k_{conv} e k_{rad} em função da temperatura. 4
- Figura 2 - Condutividade relativa do gás em função da relação entre o tamanho do poro e o livre caminho médio do gás. 5
- Figura 3 - Espectro típico de radiação eletromagnética devido à temperatura de um corpo. 7
- Figura 4 - Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas. 8
- Figura 5 - Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diversos materiais cerâmicos. 9
- Figura 6 - Esquema de retroespalhamento causado por poros ou partículas (círculos escuros) em dois feixes (A e B) de radiação incidentes na superfície de um material. 10
- Figura 7 - Percolação de falhas através da microestrutura de materiais cerâmicos porosos. 15
- Figura 8 - Esquema das rotas de obtenção de cerâmicas macroporosas à base de carbetto de silício: (a) sinterização parcial, (b) modelo de réplica, (c) sacrifício, (d) espumação direta. 19
- Figura 9 - Ciclo de Le Chatelier para a reação de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC). 20
- Figura 10 - Alteração de volume de transformações polimórficas. 24
- Figura 11 - Desenho esquemático do ensaio de compressão uniaxial em uma máquina de testes universal (MTS 810). 27
- Figura 12 - Esquema da seção transversal da câmara do forno para medições de temperatura nos pontos 1 (termopar do forno), 2 (face quente), 3 (face fria) e 4 (terceira camada). 28
- Figura 13 - Esquema de instalação das placas de espumas isolantes ASK seca e sinterizada em forno Lindberg Blue M. 29
- Figura 14 – Processo de preparo e instalação das placas no forno Lindberg Blue M: (a) acabamento, (b) posicionamento da placa na base, (c) instalação dos painéis

- laterais, (d) instalação dos painéis superiores e (e) acabamento da base com alumina globular. 30
- Figura 15 - Resultado do módulo de Weibull para as amostras do grupo com menor resistência (m1) e maior resistência (m2) sob compressão uniaxial sinterizadas à 1600°C por 5h. 33
- Figura 16 - Imagens de microtomografia de raios-x de espumas de Al₂O₃ após a sinterização a 1500°C por 5 horas, produzidas por (A) equipamento de espumação (P: 76% em volume) ou agitação tradicional manual (P: 60% em volume) e, (B) a distribuição volumétrica do tamanho dos poros para ambas as rotas de processamento. 33
- Figura 17 - Resultado de resistência à flexão e módulo de Weibull de amostras produzidas pelo equipamento de espumação e pelo método tradicional de espumação direta. 34
- Figura 18 - Resultados de porosimetria de Hg da espuma ASK sinterizada: (a) curva de volume intrudido de Hg em função do diâmetro de poros e (b) frequência de poros em função do diâmetro de poros. 35
- Figura 19 - Difratoograma obtido para o material antes do uso (a) e difratoograma da análise quantitativa de difração de raio-x para o material comercial após uso (b). 36
- Figura 20 - Perfis de temperatura das espumas ASK de Al₂O₃. 37
- Figura 21 - Perfis de temperatura da face fria da espuma ASK e do material comercial de fibra de Al₂O₃: (a) completos e (b) ampliação dos perfis da face fria. 37
- Figura 22 - (a) placas espuma ASK pós sinterização *in-situ* e (b) interior completo do forno pós sinterização. 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos processos de fabricação disponíveis para cerâmica macroporosas.	17
Tabela 2 - Características das fases anidras presentes no CAC e suas respectivas reações de hidratação e conversão.	21
Tabela 3 - Temperaturas de decomposição das fases hidratadas do cimento de aluminato de cálcio.	22
Tabela 4 - Propriedades físicas das espumas de Al ₂ O ₃ ASK secas a 110°C/24h e sinterizadas a 1600°C/5h e espuma de referência 4BF.	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS E TERMO-ÓTICAS	3
2.1.1	Transferência De Energia Térmica	3
2.1.2	Condutividade Térmica	3
2.1.3	Condução	5
2.1.4	Radiação	6
2.1.5	Convecção	11
2.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS	12
2.2.1	Mecânica De Fratura	12
2.2.2	Modelos De Resistência Mecânica De Cerâmicas Porosas	14
2.3	PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS MACROPOROSAS	16
2.3.1	Processos de Fabricação De Espumas	16
2.3.2	Tratamentos Térmicos	19
2.3.2.1	Cura	19
2.3.2.2	Secagem	21
2.3.2.3	Calcinação	22
2.3.2.4	Sinterização	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	MATERIAIS	25
3.1.1	Processamento	25
3.2	MÉTODOS	26
3.2.1	Instalação Das Placas De Espuma Seca E Sinterizada Como Revestimento De Face Quente Em Forno Lindberg Blue M.	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Processos que envolvem altas temperaturas estão totalmente atrelados às evoluções tecnológicas vivenciadas desde os primórdios da civilização humana até os dias atuais. Através das leis da termodinâmica, nota-se que para atingir e manter altas temperaturas, demanda-se também alto consumo energético, sendo esta energia majoritariamente obtida através da queima de combustíveis fósseis, a qual ainda representa mais de 80% da matriz energética global atual [1].

A dependência contínua da queima de combustíveis fósseis para sustentar os processos de alta temperatura apresenta desafios ambientais consideráveis. A predominância desses combustíveis na matriz energética global contribui de maneira significativa para as emissões de gases de efeito estufa, potencializando o problema das mudanças climáticas. Além disso, a extração, transporte e queima desses combustíveis acarretam impactos ambientais locais, como derramamentos de óleo, degradação do solo e poluição do ar.

Nesse sentido, os estudos e desenvolvimentos de materiais refratários isolantes capazes de suportar altas temperaturas com durabilidade estendida, elevada eficiência energética e baixo custo faz-se extremamente importante para o desenvolvimento de processos de altas temperaturas e da sociedade, estando diretamente relacionados com os interesses do governo e do mercado, permitindo avanços tecnológicos de maneira mais sustentável e econômica.

Os isolantes refratários podem ser produzidos por diferentes matérias-primas e processos de fabricação. A definição da composição e processo estão atreladas às condições de uso do isolante, tais como temperatura, atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento.

Os isolantes de fibra cerâmica são geralmente produzidos de fibras de sílica amorfa com adição de ligantes inorgânicos. Os isolantes de sílica amorfa têm alto potencial de causar doenças respiratórias, tais como a silicose pulmonar. Consequentemente, diversos países proibiram o uso destes isolantes fibrosos. Por este motivo, novas composições e processos de fabricação de materiais isolantes ganharam destaque em pesquisas tecnológicas, como exemplo o processo de fabricação de espumas a base de alumina.

Adicional ao custo atrelado às matérias primas das espumas refratárias, o

maior custo e impacto ambiental envolvido na sua produção está diretamente relacionada com a sua sinterização, que deve ser feita em altas temperaturas por um período prolongado.

Dessa forma, os objetivos deste trabalho contemplam o desenvolvimento de uma espuma cerâmica isolante, isenta de fibras e substâncias tóxicas, capaz de resistir a temperaturas de até 1700°C e que sua sinterização ocorra *in-situ* dentro do forno no qual será instalada. Assim, diminui-se drasticamente a energia necessária para se obter o produto final e, conseqüentemente, os custos e emissões envolvidos na produção do material.

Durante o desenvolvimento do projeto, corpos de prova foram preparados para avaliar as propriedades mecânicas e microestruturais do material antes e após a sinterização a 1600°C por 5 horas de patamar ao ar. Paralelamente, placas de espuma foram produzidas, secas a 110°C, instaladas como revestimento isolante de face quente em um forno Lindberg Blue M e sinterizadas *in situ* como prova de conceito. Ademais, resultados obtidos por Salvini, V.R. et al [9,11,14 e 20] em trabalhos anteriores envolvendo a mesma formulação foram utilizados para a análise e desenvolvimento do presente trabalho, além de dados de materiais comerciais isolantes para aplicações similares.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS E TERMO-ÓTICAS

2.1.1 Transferência De Energia Térmica

A transferência de energia térmica ocorre por meio de três mecanismos fundamentais, sendo eles a condução, radiação e convecção. Esses mecanismos podem acontecer simultaneamente em um sistema, sendo impulsionadas pela diferença de temperatura existente. A condução ocorre quando a energia térmica se propaga através de um meio devido à energia de vibração dos átomos que compõem o material, apresentando contribuição máxima em temperaturas abaixo de 600°C. A convecção está relacionada ao transporte simultâneo de massa e energia em um fluido, sendo relevante em situações onde a circulação de fluidos é um fator significativo devido a presença de poros grandes (> 4mm). À medida que as temperaturas aumentam, a radiação térmica assume uma importância crescente. Este processo envolve a emissão e absorção de ondas eletromagnéticas, permitindo valores elevados de transferência de energia em altas temperaturas.

O fluxo de energia térmica é medido através da correlação entre a condutividade térmica e gradiente de temperatura em função das dimensões do material. Este fluxo pode ser descrito através da equação de Fourier:

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (1)$$

onde: \vec{q} (W/m²) é a densidade de fluxo de energia térmica, ∇T (K/m) é o gradiente de temperatura e k (W/m.K) é a condutividade térmica do material, que representa a capacidade de transferir calor através dos mecanismos de transferências disponíveis.

2.1.2 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é a propriedade térmica mais importante para isolantes térmicos, afinal, é ela quem dita a capacidade de um material de transferir calor através de sua estrutura. Essa propriedade pode ser descrita como a soma da ação de cada mecanismo de transferência de energia térmica, sendo a condutividade térmica total conhecida como condutividade térmica efetiva (k_{ef}). A condutividade térmica efetiva e seus componentes podem ser observados na equação abaixo (2):

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{conv} + k_{rad} \quad (2)$$

A importância de cada componente dessa propriedade vai variar de acordo com a temperatura e microestrutura do material, sendo a condução a principal mecanismo em temperaturas baixas e a radiação para temperaturas altas. A convecção por sua vez não apresenta uma alta influência na condutividade térmica, afinal, esta depende da circulação de fluídos no interior do material, a qual é reduzida mesmo para materiais com alta porosidade. A Figura 1 nos permite observar a relação entre a ação dos diferentes mecanismos de transferência de energia térmica e a condutividade térmica efetiva em função da temperatura.

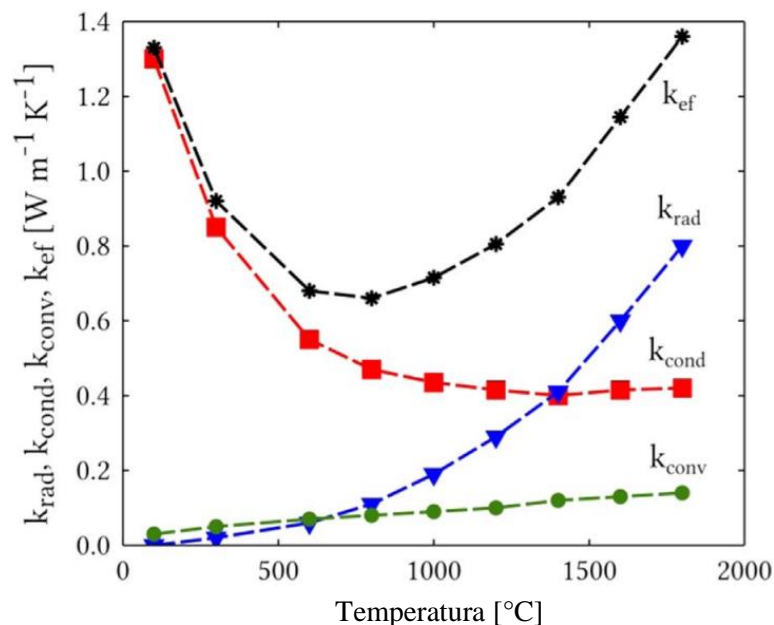


Figura 1 - Gráfico esquemático ilustrativo de k_{ef} , k_{cond} , k_{conv} e k_{rad} em função da temperatura. Fonte: Pelissari, 2017.

2.1.3 Condução

O processo de condução ocorre principalmente através da transferência de energia térmica entre partículas adjacentes por meio de colisões. Na escala microscópica, em isolantes térmicos refratários, a transferência ocorre apenas através de fônons, que são vibrações atômicas ordenadas da rede cristalina. O processo de condutividade térmica por condução pode ser descrito pela equação (3):

$$K_{cond} = C_p \cdot v \cdot l \quad (3)$$

onde C_p é a capacidade calorífica específica (J/kg.K) do material, v é a velocidade de propagação dos fônons (m/s) e l é o livre caminho médio dos fônons (m). O livre caminho médio é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, a medida que a temperatura aumenta, menor é o livre caminho médio dos fônons na microestrutura do material. Dessa forma, conforme a temperatura do material aumenta, maior é a quantidade de interações entre os fônons, resultando no aumento da dificuldade destes se propagarem [4].

Além disso, a porosidade do material também apresenta um papel fundamental na transferência térmica por condução. Embora o gás presente nos poros e defeitos do material também conduzam fônons, esta condutividade pode ser descrita através da condutividade relativa do gás no poro e do gás livre, o tamanho do poro, e o livre caminho médio dentro do poro (dado em função da temperatura e pressão do gás), como mostrado na Figura 2.

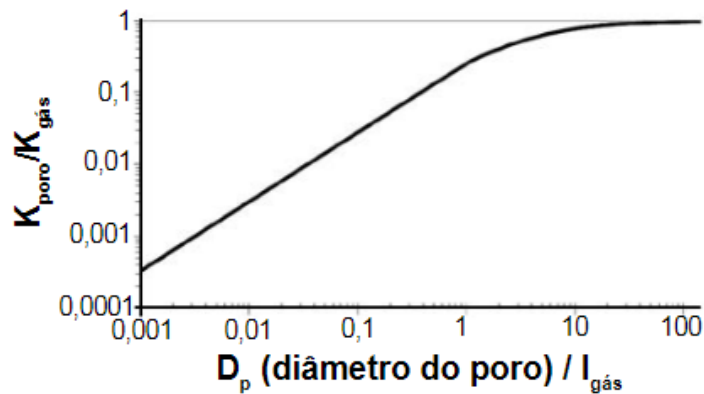


Figura 2 - Condutividade relativa do gás em função da relação entre o tamanho do poro e o livre caminho médio do gás. Fonte: Vivaldini, 2014.

Portanto, quanto maior a porosidade e menor o tamanho de poro do material, melhor será seu isolamento térmico.

Ademais, como a capacidade calorífica é dependente da quantidade de massa por unidade de volume do material, a presença de poros e defeitos na microestrutura do material também diminuem significativamente os valores dessa propriedade [3], ocasionando na redução dos valores de condução.

2.1.4 Radiação

Diferente da condução e convecção que dependem de um meio material, a transferência de energia térmica por radiação ocorre através da transmissão, absorção e propagação de fótons. Para analisar a condutividade térmica associada a radiação, deve-se levar em consideração a quantidade de energia térmica que é transmitida, a qual é diretamente proporcional ao fluxo de energia através do material [5].

Além disso, a natureza e intensidade da radiação que os materiais emitem, bem como sua faixa de absorção, também apresentam papéis fundamentais na eficiência de um isolante térmico. A emissividade é uma propriedade que descreve a capacidade com que um material emite radiação térmica em comparação com o corpo negro, e pode ser descrita como a razão entre as potências emissivas do material e do corpo negro [6].

Esta propriedade está relacionada com a capacidade de um objeto de absorver e emitir radiação térmica, sendo assim, um material com alta emissividade absorve

eficientemente a radiação térmica incidente e emite uma quantidade proporcional de radiação térmica quando aquecido. A interação da radiação com os materiais ocorre em suas superfícies, as quais podem emitir, absorver ou refletir a radiação incidente. A relação entre a transmissividade (τ), a absortividade (α), e a refletividade (ρ) de um objeto é dada pela equação (4), onde todos os termos possuem a mesma unidade (W/m^2) [6]:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (4)$$

Além disso, uma importante relação entre a emissividade e absortividade foi postulada por Gustav Kirchhoff [6], a qual afirma que, em equilíbrio térmico, a absortividade de um material é igual a sua emissividade, essa relação recebeu o nome de Lei de Kirchhoff.

A radiação térmica emitida por um material depende de sua temperatura, a qual determinará o comprimento de onda (λ) dos fótons emitidos. Essas emissões representam parte do espectro de radiação eletromagnética, as quais apresentam valores entre 0,1 e 100 μm [5,6].

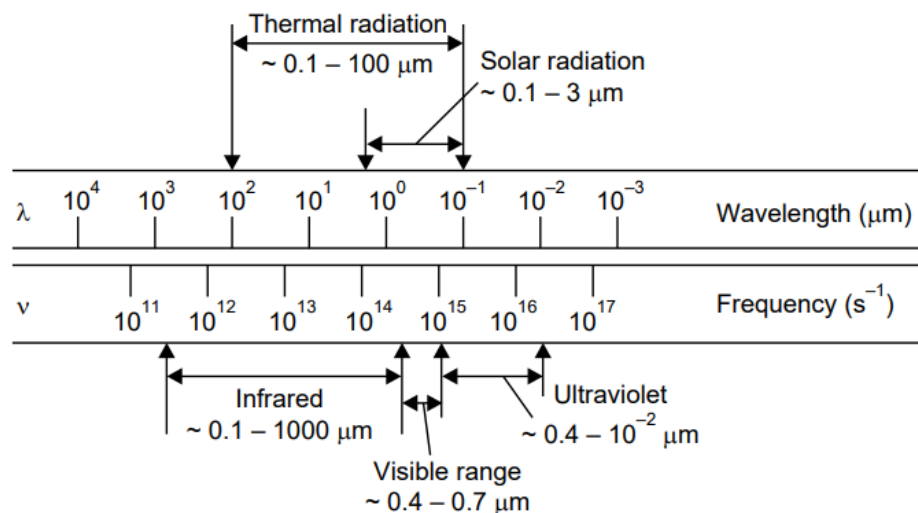


Figura 3 – Espectro típico de radiação eletromagnética devido à temperatura de um corpo

Fonte: Incropera, 1990.

À medida em que a temperatura do corpo aumenta, a energia térmica emitida também aumenta, explicando a maior contribuição do mecanismo de radiação na condutividade térmica efetiva de um material em altas temperaturas. Essa relação pode ser observada na Figura 4, a qual quantifica a potência emissiva de um corpo negro em função de sua temperatura.

Ainda na Figura 4, observa-se que o comprimento de onda da radiação emitida está diretamente relacionado à temperatura do corpo, sendo este determinado pela Lei de Wien. Esta lei demonstra que, à medida que a temperatura do corpo aumenta o pico de emissão desloca-se para comprimentos de onda menores. Este dado é fundamental para projeto de microestrutura de isolantes cerâmicos porosos em altas temperaturas. Para que ocorra a interação da radiação térmica com o material isolante, os poros deste devem ter a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. A Lei de Wien também pode ser observada na Figura 4.

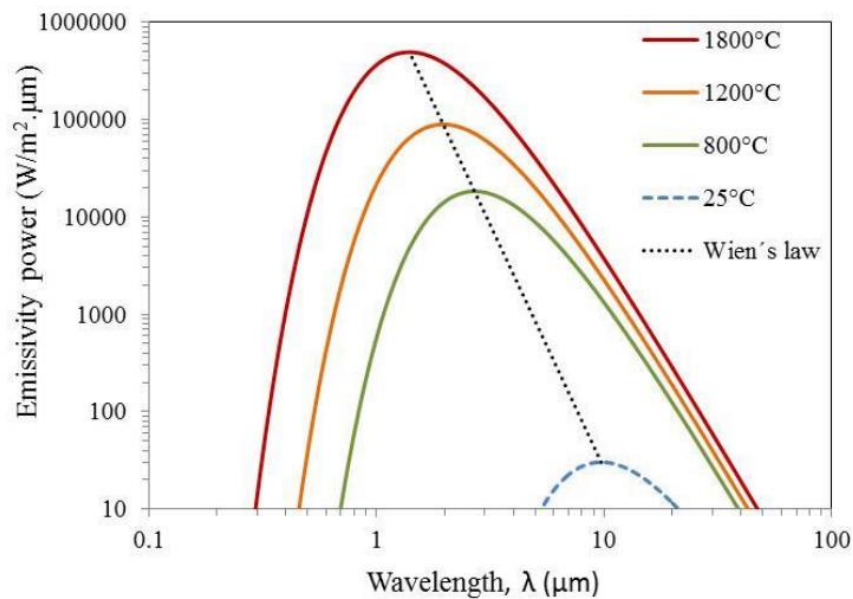


Figura 4 - Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas

Fonte: Pelissari, 2017.

A condutividade térmica resultante entre as faces quente e fria do material é descrita pela equação (5):

$$K_{rad} = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3\beta^*} \quad (5)$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W/m}^2\text{K}^4$), n o índice de refração do material, T a temperatura absoluta (K) e β^* o coeficiente de extinção médio.

Para o estudo de isolantes térmicos refratários, o entendimento da equação 5 é de extrema importância, uma vez que o coeficiente de extinção médio (β^*) é o único parâmetro relacionado com a microestrutura do material que é capaz de diminuir a condutividade térmica por radiação. O coeficiente de extinção médio (β^*) está associado ao coeficiente de extinção espectral (β_{ext}), que é dado em função do comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética. Por sua vez, o coeficiente de extinção espectral (β_{ext}) é definido pela equação (6), que o descreve como a soma de outros dois coeficientes, o de absorção espectral (β_a) e o espalhamento espectral (β_s), dados em m^{-1} [5].

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_s(\lambda) \quad (6)$$

O coeficiente de absorção espectral (β_a) determina a quantidade de radiação térmica que um material é capaz de absorver, podendo ser considerado o inverso do livre caminho médio do fóton. Após a energia térmica ser absorvida pelo material, esta pode ser reemitida na forma de fótons e/ou participar de outros mecanismos de transferência de calor, como na condução na forma de fônons. Dessa forma, entende-se que esse processo é cíclico, ocorrendo em camadas dentro do material até que a maior parte da energia térmica seja dissipada.

A absorção da radiação em materiais cerâmicos ocorre através do processo conhecido como polarização iônica, na qual os íons presentes na microestrutura entram em ressonância com os fótons do espectro infravermelho ao possuírem frequências semelhantes de vibração da estrutura atômica do material. A Figura 5 mostra o comprimento de onda que algumas das principais matérias primas das cerâmicas refratárias é capaz de absorver.

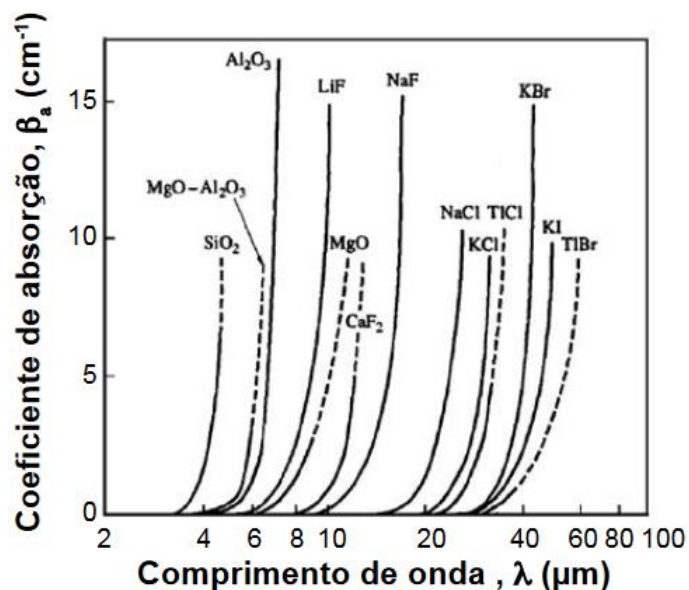


Figura 5 - Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diversos materiais cerâmicos. Fonte: Vivaldini, 2014.

Ao observarmos as Figuras 4 e 5, é possível notar que à medida em que se aumenta a temperatura, menor é a contribuição da absorção espectral (β_a) para cerâmicas refratárias convencionais, uma vez que o comprimento de onda diminui conforme o aumento da temperatura, saindo da faixa de absorção das matérias primas usuais.

Por sua vez, o coeficiente de espalhamento espectral (β_s) apresenta relações diretas com a microestrutura do material, a qual irá espalhar os fótons através de seus poros e defeitos. Este coeficiente é dependente da geometria e tamanho dos poros e defeitos, podendo ser descrito através da teoria de espalhamento de Rayleigh para poros e defeitos menores que o comprimento de onda dos fótons desviados, e pela teoria de Mie quando o tamanho dos poros e defeitos são próximos de λ . Para comprimentos de onda maiores do que o tamanho dos poros e defeitos o espalhamento é explicado pelas leis da ótica geométrica. Este fenômeno recebe o nome de retroespalhamento e pode ser observado na Figura 6.

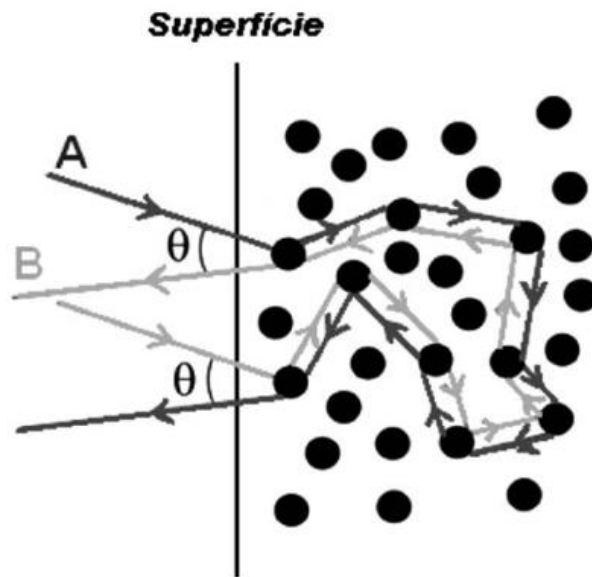


Figura 6 - Esquema de retroespalhamento causado por poros ou partículas (círculos escuros) em dois feixes (A e B) de radiação incidentes na superfície de um material. Fonte: Vivaldini, 2014.

Portanto, para que se obtenha a maior eficiência possível de um isolante refratário, é necessário não apenas a presença de poros, mas o controle de seus parâmetros dimensionais e posicionais, bem como a boa escolha das matérias primas que irão compor o material. Esses parâmetros são essenciais para que se tenha o máximo coeficiente de extinção médio (β^*), aumentando a eficiência dos isolantes refratários em altas temperaturas, onde a contribuição do mecanismo de radiação é predominante para a condutividade térmica do material.

2.1.5 Convecção

Devido à alta porosidade atrelada aos isolantes térmicos, a convecção deve ser levada em consideração, uma vez que, dentro dos poros e defeitos do material existem gases (normalmente o ar) que circulam na microestrutura, carregando com eles massa e energia térmica. Esse mecanismo é dado em função de vários parâmetros, sendo o mais importante entre eles a permeabilidade do material.

A contribuição da convecção em materiais porosos pode ocorrer de duas maneiras diferentes, a primeira situação é a convecção isolada dentro de um poro fechado, enquanto a segunda tem relação com a porosidade aberta e conexão entre poros. A primeira condição foi investigada por Ashby, que constatou que esse

fenômeno ocorre apenas para poros com diâmetro maior que 10 mm, enquanto outros autores afirmam que esse possa ocorrer em poros de diâmetro acima de 4 mm. Dessa forma, esse tipo de contribuição não se faz presente nos isolantes refratários, uma vez que seu tamanho médio dos poros normalmente está na faixa dos micrômetros.

Em contrapartida, os isolantes refratários normalmente apresentam poros abertos e interconectados, ocasionando na contribuição da convecção como mecanismo de transferência de calor para essa classe de material. Para que esta situação seja quantificada, é necessário conhecimento prévio das propriedades que envolvem tanto o fluido no interior dos poros quanto a parte sólida do material. Essa contribuição pode ser descrita por meio da equação 7:

$$K_{conv} = K_0 \cdot (Nu - 1) \quad (7)$$

Onde K_0 é a condutividade do gás estático e Nu o número de Nussel, o qual é dado em função da permeabilidade do material.

A permeabilidade é a medida da facilidade com que um fluido passa através de um meio poroso, sendo descrita primeiramente por Darcy, que definiu um parâmetro chamado de permeabilidade Darciana, η_1 (m^2). Posteriormente, Forchheimer definiu um novo parâmetro, o qual recebeu o nome de permeabilidade não Darciana, η_2 (m^2), após mostrar a importância dos efeitos inerciais no cálculo da permeabilidade de um material. A permeabilidade Darciana η_1 e a não Darciana η_2 podem ser descritas através das equações 8 e 9 abaixo:

$$\eta_1 = 0,015 \cdot P \cdot d_e^2 \quad (8)$$

$$\eta_2 = 0,857 \cdot P^2 \cdot d_e \quad (9)$$

Onde P é a porosidade (%) e d_e o diâmetro equivalente (μm), o qual é diretamente proporcional ao diâmetro médio dos poros do material, e dado em função deste e da porosidade. Portanto, à medida em que o tamanho dos poros diminui, é esperado que a permeabilidade também seja reduzida.

Através da análise de cerâmicas refratárias obtidas por meio do método de

espumação direta (que normalmente apresentam poros com diâmetro médio abaixo de 200 μm), notou-se que estas apresentam valores baixos de permeabilidade, o que permite a conclusão de que cerâmicas refratárias com tamanho de poro abaixo de 50 μm em sua microestrutura não apresentam grande influência da convecção como mecanismo de transferência de energia térmica apesar da morfologia aberta e interconectada de seus poros.

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE CERÂMICAS POROSAS

2.2.1 Mecânica De Fratura

A análise e entendimento das propriedades mecânicas e fraturas de materiais cerâmicos é um assunto complexo, uma vez que essas apresentam diversos mecanismos e detalhes que descrevem o seu comportamento. Além disso, ações externas, como condições do ambiente em que a cerâmica está inserida, também devem ser levadas em consideração ao analisarmos suas propriedades, aumentando ainda mais o nível de complexidade do tópico em questão.

Cerâmicas apresentam fratura frágil fazendo com que praticamente toda a energia seja consumida através da criação de superfícies, resultando em trincas no material. [3]

Para que ocorra a formação de uma trinca no material cerâmico, existe a necessidade de tensão, a qual deve ser alta o suficiente para superar as forças de coesão do sólido. Esse processo geralmente ocorre através da concentração de tensão em defeitos da microestrutura, como poros ou inclusões. Após a criação da trinca, energia potencial suficiente deve ser fornecida para superar a resistência ao aumento do comprimento da trinca, ou seja, ocorre a conversão de energia elástica armazenada em energia de superfície na ponta da trinca.

Esse mecanismo foi amplamente estudado, sendo primeiramente teorizado por Alan Arnold Griffith ao criar o “Critério de Griffith”, conforme a equação 10:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2.E.\gamma_{ef}}{\pi a}} \quad (10)$$

onde σ_c é a tensão crítica para propagação da trinca (MPa), E é o módulo elástico (GPa) do material, γ_{ef} é a energia de superfície (J/m²) e a é metade do comprimento da trinca ou defeito (m).

Além disso, a morfologia do defeito a partir do qual a trinca se propaga também é relevante, uma vez que ele é um parâmetro importante ao considerar a concentração das tensões. Para a análise desse parâmetro, leva-se em consideração o raio de curvatura na ponta da trinca, que pode ser definido pela equação 11:

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho_e}} \quad (11)$$

sendo, σ_m a tensão máxima na ponta da trinca (MPa), σ_0 a tensão aplicada (MPa) e ρ_e o raio de curvatura da trinca (m).

A grande quantidade de poros também pode ser responsável pela coalescência de trincas na microestrutura do material, uma vez que diversos poros podem ser considerados defeitos críticos para o aparecimento de trincas simultâneas.

Sendo assim, pode-se concluir que altos valores de porosidade, bem como sua distribuição e morfologia apresentam impactos consideráveis na mecânica de fratura e, portanto, na resistência mecânica dos materiais cerâmicos.

2.2.2 Modelos De Resistência Mecânica De Cerâmicas Porosas

Esse tópico sempre gerou muita discussão e interesse por parte da comunidade científica, chamando a atenção de nomes importantes da ciência dos materiais como Ashby e Gibson, que formularam o modelo da equação 12 abaixo para explicar a influência dos parâmetros microestruturais na resistência mecânica de materiais cerâmicos porosos [8]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = C \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^m \quad (12)$$

onde σ e ρ são a resistência à fratura e a densidade do material poroso, enquanto σ_s e ρ_s representam as mesmas propriedades, mas para o material sólido, respectivamente. C é uma constante adimensional e m é um fator de ajuste com base na morfologia dos poros ($m = 2$ para poros fechados e $m = 3/2$ para poros abertos).

Ao analisar a resistência relativa em função da densidade relativa, com apenas um fator microestrutural em consideração (a morfologia geral dos poros), temos que os resultados desse modelo não estão de acordo com dados obtidos de forma experimental, como apontado por diversos autores, entre eles Salvini et al. [9], que mostrou que, em geral, os valores obtidos através do modelo de Ashby e Gibson são subestimados quando comparados com os reais de resistência mecânica de espumas cerâmicas.

Por outro lado, modelos mais complexos também foram propostos, como por exemplo o de Zheng et al. [10], que assume que a resistência à fratura de materiais porosos não é linear, levando em consideração a percolação de falhas na microestrutura do material, como esquematizado na Figura 7:

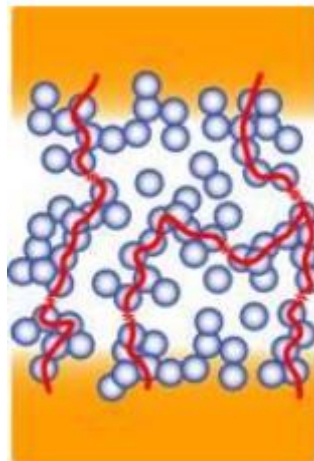


Figura 7 – Percolação de falhas através da microestrutura de materiais cerâmicos porosos.

Fonte: Salvini, 2014.

Sendo assim, este modelo pode ser representado pelas equações 13 e 14 abaixo:

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \left[\left(\frac{\Phi - P}{\Phi} \right)^{1+u} \cdot \left(1 - \Phi^{\frac{2}{3}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\Phi = 1 - \left[\frac{1+v}{3(1-v)} \right] = \frac{2(1-2v)}{3(1-v)} \quad (14)$$

Dessa forma, a resistência relativa à fratura é dada em função da percolação elástica (Φ), porosidade (P) e um expoente de dimensionamento tridimensional (u). Ademais, a percolação elástica é calculada em função do módulo de Poisson (ν) do material. Para as cerâmicas em geral, considera-se $\Phi = 0,5$ e $\nu = 0,2$.

No trabalho apresentado, Zheng e sua equipe validaram o seu modelo através do ensaio de flexão sob três pontos em materiais poliméricos, porém, ao comparar com os resultados de resistência à flexão obtidos experimentalmente, Salvini [9] constatou que esse modelo também não representa bem os parâmetros microestruturais que devem ser levados em consideração para as cerâmicas porosas, uma vez que os valores calculados pelo modelo matemático superestimavam os resultados de resistência mecânica.

Salvini et al [9] compilou diversas análises de resistência mecânica de materiais porosos na literatura, onde relatou que os modelos mais recentes, tais como os modelos para estudo de fratura em ossos trabeculares, tendem a levar em consideração outros parâmetros de microestrutura, como por exemplo o número de conexões entre poros, seus tamanhos e distribuição, além do comportamento não-linear da fratura causada por um acúmulo de danos locais na microestrutura, representando um comportamento *quasi-frágil* [9,11].

Portanto, pode-se concluir que diversos parâmetros microestruturais estão presentes no processo, sendo a quantidade de poros e a interação entre eles fundamentais para o seu entendimento.

2.3 PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS MACROPOROSAS

2.3.1 Processos de fabricação de espumas

A obtenção de espumas cerâmicas refratárias possui diversas rotas, as quais são normalmente escolhidas pensando na aplicação final do material obtido. As rotas mais comuns e registradas na literatura são: sinterização parcial (a), método da réplica (b), sacrifício (c) e espumação direta (d).

A Tabela 1, apresenta as características da estrutura de poros decorrente do processo de fabricação cerâmico utilizado para obtenção de cerâmicas macroporosas.

Tabela 1 - Características dos processos de fabricação disponíveis para cerâmica macroporosas.

Fabrication process	Generated porous structure			Processing factors	Environmental concerns
	Porosity range	Morphology	Topology		
Partial sintering	<50%	Spherical and/or lamellar	Partially open	Sintering conditions (time, temperature, atmosphere) and compacting pressure of powders	–
Sacrificial fugitives	50% to 80%	Spherical and/or lamellar	Mostly open	Pore former agents (synthetic or natural organic, metallic and inorganic additives) and their shape and size	Generate a great volume of vaporized, sometimes harmful by-products
Replica templates	>90%	Spherical	Highly open	Cellular sponges (synthetic or natural templates) and rheological additives	Generate many gaseous byproducts, mostly harmful
Direct foaming	60% to 95%	Spherical	Partially closed	Incorporating gas bubbles (stirring, high pressure or chemical reaction) and foam stabilizers	Some foam stabilizers can be harmful

Fonte: Salvini, 2016.

O método de sinterização parcial (a) é amplamente utilizado nas indústrias. Ele consiste em obter uma cerâmica macroporosa através da sinterização parcial de um corpo prensado [15]. Esse processo depende das condições de sinterização (temperatura e tempo de patamar) e pressão de compactação, resultando em porosidades menores que 50%, poros esféricos e/ou lamelares e parcialmente abertos.

O modelo de réplica também é um método amplamente utilizado na produção de cerâmicas com poros abertos, tais como os filtros cerâmicos. Essa rota de

processamento é baseada na impregnação de uma esponja polimérica de poliuretano de poros abertos com uma suspensão cerâmica. Após secagem, a esponja polimérica é decomposta durante a curva de sinterização do material em forno com controle de atmosfera e tratamento de gases, pois a decomposição do poliuretano leva a formação de gases altamente tóxicos. Após a sinterização, tem-se uma réplica cerâmica da esponja [13,15].

De acordo com Salvini [14], esse tipo de processamento pode gerar cerâmicas com porosidades acima de 90%, com poros esféricos e abertos, amplamente utilizados em processos de filtragem de fluidos e também como estruturas porosas para regeneração óssea.

O processo de fabricação denominado sacrifício (c) consiste na produção de um composto bifásico contendo uma matriz contínua de cerâmica e uma fase de sacrifício dispersa na microestrutura. Durante a sinterização, a fase de sacrifício será decomposta, deixando poros onde estava localizado inicialmente [13,15]. Este método é capaz de produzir corpos cerâmicos com porosidades que variam entre 50% e 80%, com poros esféricos e/ou lamelares e majoritariamente abertos [14]. Também foi indicado que esse método pode apresentar a geração de um grande volume de subprodutos nocivos.

Por fim, podemos destacar a rota de obtenção por espumação direta (d), principal método utilizado para a produção de revestimento de face quente de fornos para altas temperaturas. Esse método contempla a produção de uma suspensão cerâmica, a qual posteriormente terá bolhas inseridas em sua estrutura [13,14,15].

Para garantir a qualidade do produto através desse método, diversos detalhes precisam ser levados em consideração, sendo o principal deles a estabilidade da espuma.

Para a estabilização das espumas, faz-se necessário o uso de surfactantes com macromoléculas de caráter hidrofílico e hidrofóbico simultâneos, fazendo com que suas partículas sejam adsorvidas na interface líquido/ar na superfície das bolhas, diminuindo sua tensão superficial e tornando-as termodinamicamente estáveis [13,14].

O uso de surfactantes com propriedade eletro-estéril também é importante para evitar a coalescência das bolhas, que podem se juntar por meio de forças de van der Waals presentes nos seus entornos [13].

Após a incorporação da espuma na suspensão cerâmica, é adicionado um ligante (inorgânico ou orgânico), após isso o material é vertido em moldes para posteriores etapas de cura, secagem e sinterização.

Este método permite a maior personalização das suas propriedades, podendo apresentar porosidade entre 60% e 95%, com poros esféricos, parcialmente fechados e com tamanhos que variam de poucos micras até 1-2 milímetros de diâmetro. As desvantagens desse método são a toxicidade e danos ambientais que alguns surfactantes e estabilizantes de espuma possam apresentar.

A Figura 8, mostra esquematicamente as diferentes rotas de obtenção de cerâmicas macroporosas à base de carbeto de silício.

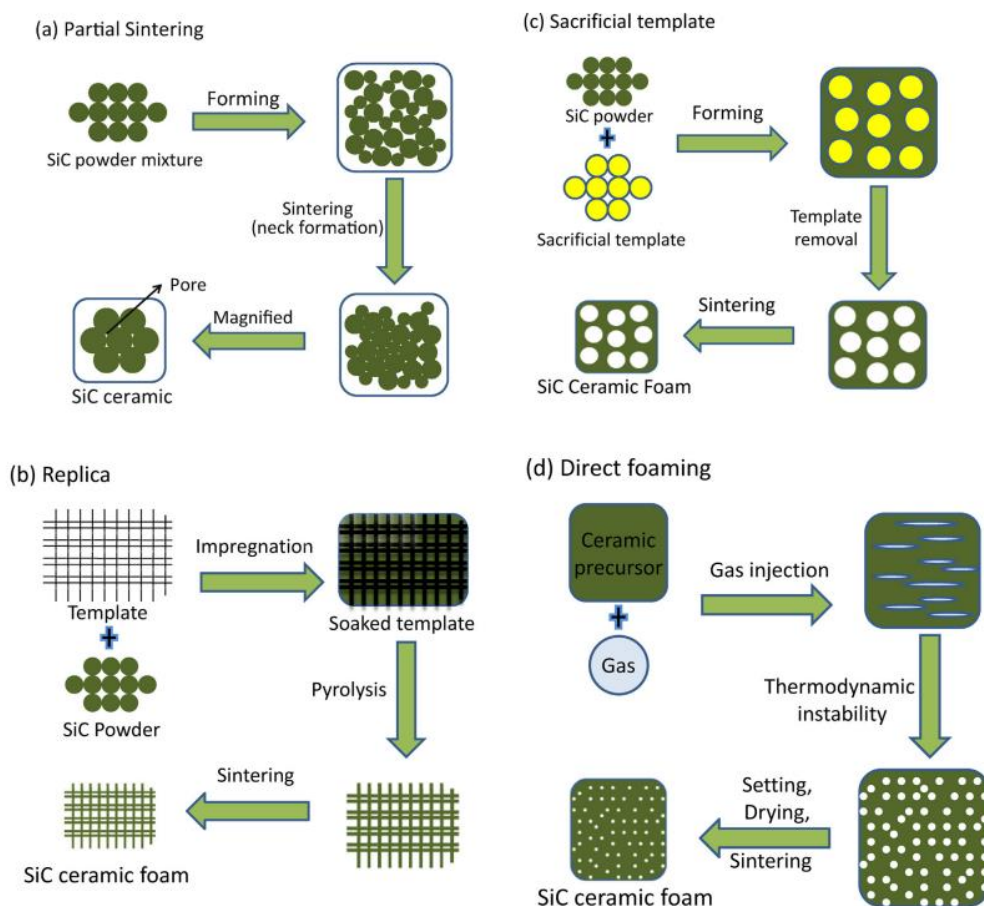


Figura 8 - Esquema das rotas de obtenção de cerâmicas macroporosas à base de carbeto de silício: (a) sinterização parcial, (b) modelo de réplica, (c) sacrifício, (d) espumação direta. Fonte: Eom, 2013.

2.3.2 Tratamentos Térmicos

Após a produção da espuma cerâmica, é necessário que ela passe por tratamentos térmicos, os quais irão determinar a coesão de sua estrutura, fases presentes e propriedades finais do produto. Os tratamentos térmicos podem ser divididos em 4 etapas: cura, secagem, calcinação e sinterização.

2.3.2.1 Cura

A cura dos ligantes é uma etapa importante, uma vez que nela irá ocorrer a consolidação da espuma decorrente das reações do ligante selecionado. Para as espumas cerâmicas refratárias à base de Al_2O_3 , o ligante mais utilizado é o cimento de aluminato de cálcio (CAC), que ao interagir com a água da suspensão cerâmica forma hidratos de alumínio. Importante mencionar que a cura da espuma com CAC deve ser feita à temperatura de 50°C com umidade relativa de 80% para promover a formação de fases hidratadas de maior densidade.

O processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC) se inicia por meio da dissolução em água, liberando íons CA^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (que posteriormente se dissocia em Al^{3+} e OH^-). Durante a dissolução e saturação em meio aquoso, os íons de cálcio e alumínio continuam se movendo e colidindo, causando um aumento na temperatura e saturação, a qual favorece cineticamente a nucleação dos primeiros hidratos, servindo de base para a precipitação de íons livres em solução. Após a precipitação dos íons na forma de hidratos, a solução passa a ficar não saturada em relação ao cimento, fazendo com que novos aluminatos sejam dissolvidos, iniciando novamente a saturação [17]. Esse processo é conhecido como “ciclo de Le Chatelier”, como mostra a Figura 9 abaixo:

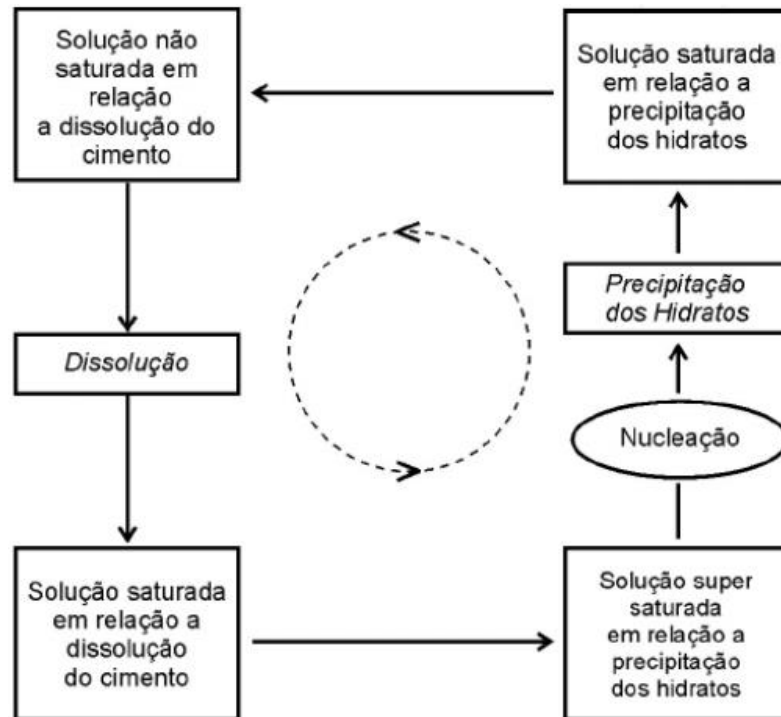


Figura 9 – Ciclo de Le Chatelier para a reação de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC).

Fonte: Garcia, 2007.

Durante esse processo ocorre o enrijecimento da espuma cerâmica, a qual se transforma do estado líquido para o sólido através da precipitação dos cristais, os quais criam uma rede interconectada de cristais que conferem a resistência mecânica à verde [16].

O CAC é composto por diversas fases anidras, sendo as principais o $C_{12}A_7$, CA e CA_2 , os quais hidratam em taxas diferentes, sendo a primeira a mais rápida e a última a mais lenta. As taxas de hidratação são dependentes de vários fatores, como a quantidade de água disponível, temperatura de cura e proporção de CaO e Al_2O_3 na formulação. As reações completas de hidratação e conversão do CAC em baixas temperaturas podem ser observadas na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Características das fases anidras presentes no CAC e suas respectivas reações de hidratação e conversão.

Anhydrous phase	Hydration rate	Low temperature (<20 °C) hydration (a,b,c) and Conversion (d,e,f) reactions
$C_{12}A_7$	Fast	$C_{12}A_7 + 60H \Rightarrow (a) 2CAH_{10} + 5C_2AH_8 \Rightarrow (d) 4C_3AH_6 + 3AH_3 + 27H$
CA	Slow	$6CA + 60H \Rightarrow (b) 6CAH_{10} \Rightarrow (e) 2C_3AH_6 + 4AH_3 + 36H$
CA_2	Very slow	$6CA_2 + 78H \Rightarrow (c) 6CAH_{10} + 6AH_{x(gel)} \Rightarrow (f) 2C_3AH_6 + 5AH_3 + 36H$

Fonte: Cardoso, 2004.

Em geral, as reações de hidratação são dependentes majoritariamente do tempo, enquanto as de conversão são afetadas principalmente pela temperatura [16]. Em temperaturas de cura mais elevadas (acima de 35°C), como a que o material do presente trabalho foi exposto, o hidrato mais presente é o C_3AH_6 que se forma junto ao AH_3 na forma de cristal [17].

2.3.2.2 Secagem

O processo de secagem consiste na remoção da água livre presente na microestrutura das cerâmicas hidratadas. Para cerâmicas refratárias densas, essa etapa deve ser conduzida com bastante cautela, uma vez que a remoção da água livre (e decomposição dos hidratos dependendo da temperatura e taxa de secagem) possui potencial de induzir trincas e até mesmo explosões causadas por pressões internas durante o escape dos gases [18]. Por outro lado, para cerâmicas macroporosas, como a espuma cerâmica analisada no presente trabalho, a etapa de secagem não apresenta grandes problemas, uma vez que a alta permeabilidade do material facilita a saída dos vapores e evita a criação de pressões dentro da microestrutura [19].

Após a secagem dos materiais cerâmicos, nota-se um aumento significativo da resistência mecânica. Esse fenômeno é particularmente relevante para o presente trabalho, tendo em vista que a prova de conceito testada durante este estudo visa justamente a instalação de placas isolantes refratárias à verde, sem passar pelos processos calcinação e queima pré-instalação.

2.3.2.3 Calcinação

A calcinação pode ser descrita como um processo de pré-queima, onde ocorre a decomposição dos hidratos formados durante a cura do material. Assim como a etapa de secagem, esse processo prevê a criação de tensões internas na microestrutura do material, sendo estas causadas pelo escape dos gases decorrentes dos processos de desidratação das fases presentes no material. Essa etapa geralmente é feita com baixas taxas de aquecimento, tendo em vista que altas taxas

vão fazer com que mais gases se acumulem dentro da microestrutura do material, ocasionando em pressões internas que podem levar ao surgimento de trincas ou explosão do material.

As temperaturas de decomposição das fases hidratadas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CAC}$ podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas de decomposição das fases hidratadas do cimento de aluminato de cálcio.

Hydrated phase	Decomposition temperature (°C)
CAH_{10}	120
C_2AH_8	170–195
C_3AH_6	240–370
AH_3 –gibbsite	210–300
Alumina gel	100

Fonte: Cardoso, 2004.

As temperaturas de decomposição da Tabela 3 serão consideradas na calcinação das espumas cerâmicas e na sinterização *in-situ* das placas isolantes instaladas no forno Lindberg. E as taxas de aquecimento adotadas deverão estar na faixa de 1 a 3°C/min para prevenir pressurização do material ainda não sinterizado decorrente da evolução de gases.

2.3.2.4 Sinterização

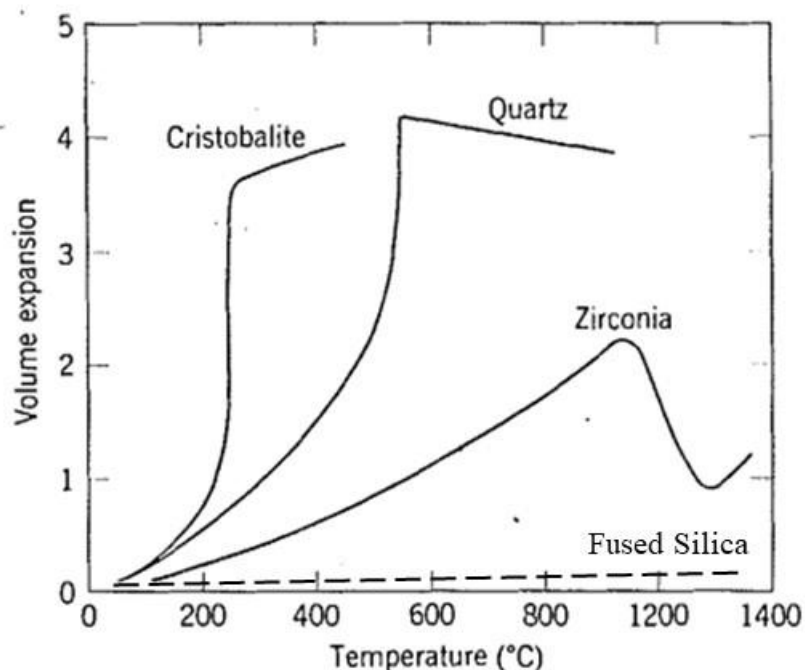
A etapa final da rota de obtenção de cerâmicas é a sinterização do material, onde podem ocorrer transformações de fases, densificação, retração ou dilatação dimensional e crescimento anormal de grão no material.

A sinterização consiste na reação entre duas ou mais partículas que dividem um contorno de grão, onde ocorre a migração de material de uma parte da estrutura para a outra, sendo um processo que ocorre abaixo da temperatura de fusão e que tem como força motriz a diminuição da área superficial das partículas e eliminação de interfaces sólido-vapor [3]. Essa reação faz com que as partículas próximas se juntem através de suas interfaces, densificando o material e aumentando consideravelmente

a resistência mecânica do mesmo, uma vez que é observada a diminuição do tamanho de defeito e maior coesão entre as partículas, afetando diretamente a mecânica de fratura vista anteriormente. Embora a sinterização promova a densificação do material, este fenômeno também é responsável pelo crescimento de grãos, que se não for controlado, pode ocasionar na diminuição da resistência mecânica ao aumentar os contornos de grão que passam a agir como defeitos críticos na microestrutura.

Além disso, é importante ter controle sobre o processo de sinterização e suas condições, uma vez que transformações de fases podem acontecer. As transformações de fases podem apresentar mudanças significativas na microestrutura do material, como por exemplo a formação de cristobalita que pode ocorrer em SiO_2 fundida. Como esta transformação é altamente expansiva, há o surgimento de trincas no material. A Figura 10 representa o caráter expansivo de algumas transformações de fases polimórficas, incluindo a formação de cristobalita previamente citada a partir de sílica fundida.

Figura 10 – Alteração de volume de transformações polimórficas



Fonte: Kingery, 1975 (adaptado).

Dessa forma, podemos concluir que o controle dos parâmetros de sinterização e análise das variáveis que englobam os ciclos térmicos que os refratários serão submetidos são de extrema importância, tendo em vista que esses detalhes são o que determinarão as propriedades finais do material e a sua longevidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material de estudo do presente trabalho possui uma composição de 93%-p de Al_2O_3 e 7%-p de CaO .

A suspensão aquosa contém 53 vol% de sólidos de Al_2O_3 (CT3000 SG e CL370 da Almatris), dispersante Castament FS60 da BASF, surfactante Lutensol AT50 da BASF, solução de ligante de álcool polivinílico de concentração 0,2% (PVAL 0,2) e ligante hidráulico de cimento de aluminato de cálcio CAC (Secar 71 da Imerys).

A espuma aquosa foi obtida com aditivos espumantes não-tóxicos utilizados na produção de cosméticos.

O material isolante à base de fibras comercial utilizado como referência para comparação é fornecido pré-queimado, e sua composição declarada é de 20%-p de SiO_2 e 80%-p de Al_2O_3 .

Por fim, dados e análises de propriedades mecânicas e parâmetros microestruturais obtidos por Salvini, V. R. et al [9,11,14] foram utilizados para comparar com o material obtido no presente estudo.

3.1.1 PROCESSAMENTO

A espuma cerâmica avaliada no presente trabalho foi obtida através do método de espumação direta por meio do uso de misturadores de bancada de alto cisalhamento. Após a produção da suspensão e da espuma ultraestável separadamente, houve a incorporação da espuma à suspensão de alumina, e posteriormente a adição do ligante CAC. Após homogeneização, a espuma líquida foi vertida em moldes preparados específicos para cada ensaio e introduzidos em uma

câmara climática com umidade controlada de 80%, temperatura constante de 50°C por 24 horas.

Após cura, todas amostras foram secas por 24 horas em uma estufa a 110°C. Parte das amostras foram ensaiadas à verde, enquanto outras foram calcinadas à 600°C por 5h (1°C/min) e posteriormente sinterizadas à 1600°C por 5h (2°C/min).

As placas utilizadas como prova de conceito passaram pelos processos de cura, secagem e retífica das superfícies para posterior instalação como revestimento do teto e base do forno Lindberg, conforme esquema ilustrado na Figura 13.

3.2 MÉTODOS

As densidades das amostras foram medidas pelos seguintes métodos:

- Pícnometria de hélio (Micromeritics Accupyc 1330 v2.01) para medida de densidade real (ASTM UOP851);
- Método de Arquimedes (querosene para amostras somente curadas e secas, água para amostras sinterizadas) para medida de densidade aparente (ASTM C830);
- Método geométrico para medida da densidade volumétrica.

Com estes dados calculou-se a densidade relativa, ou seja, a razão da densidade aparente pela real.

A porosidade foi calculada de pelos seguintes métodos:

- Porosimetria de mercúrio (PoreSizer 9320, Micromeritics) para medida da distribuição de tamanho de poros abertos e identificação de poros tipo garrafa;
- Porosidade calculada por $[(1 - \textit{densidade relativa}) \times 100]$;
- Porosidade aparente pelo método de Arquimedes (ASTM C830).

Um parâmetro importante para ser levado em consideração é a variação linear dimensional da peça após sinterização, que foi calculada por meio da equação 15 abaixo:

$$\textit{variação linear dimensional} = \frac{(\textit{dimensão final} - \textit{dimensão inicial})}{\textit{dimensão inicial}} \times 100 \quad (15)$$

A resistência mecânica sob compressão uniaxial das amostras cilíndricas de 50x50 mm, sendo conduzida por meio da máquina de ensaios universal MTS 810 (ASTM C133) como mostra a Figura 11.

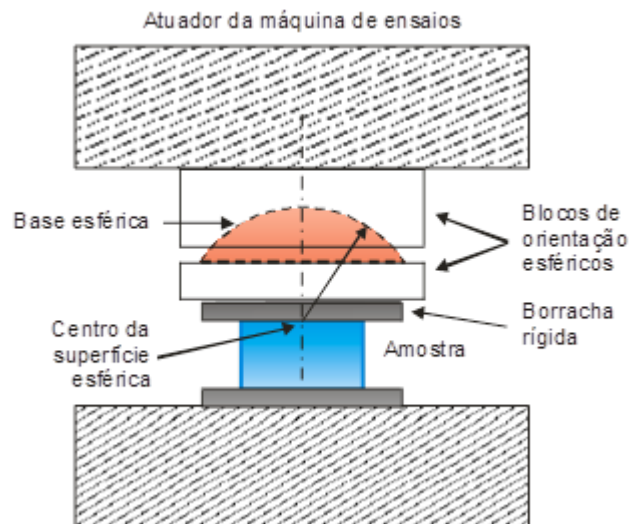


Figura 11 – Desenho esquemático do ensaio de compressão uniaxial em uma máquina de testes universal (MTS 810). Fonte: Salvini, 2001

Os dados obtidos de resistência mecânica pós sinterização também foram utilizados para a determinação de seu módulo de Weibull, índice que avalia a reprodutibilidade das peças produzidas. Para que o módulo seja calculado, é necessário que pelo menos 30 amostras sejam ensaiadas. Esse modelo estatístico consiste em uma série de operações e manipulações dos dados de forma que o gráfico final tenha um perfil parecido com uma reta. A partir desses pontos, basta plotar a linha de tendência a partir do gráfico obtido, encontrar sua equação e verificar o coeficiente angular da reta em questão. Quanto maior o coeficiente angular da reta, mais próximos são os resultados e, portanto, melhor é a reprodutibilidade do material. O processo completo do cálculo do módulo de Weibull pode ser encontrado em [21].

Para melhor entendimento dos efeitos prolongados da exposição do material comercial à altas temperaturas, foi realizado um ensaio de difração de raio-x pelo método do pó em uma amostra retirada de uma placa usada. O ensaio foi realizado pelo Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa) e os dados resultantes foram utilizados para conduzir uma análise quantitativa das estruturas cristalinas

presentes no material. A quantificação das fases cristalinas foi feita utilizando-se o método de refinamento de Rietveld, por meio do software TOPAS, desenvolvido pela empresa Bruker (Billerica).

3.2.1 Instalação Das Placas De Espuma Seca E Sinterizada Como Revestimento De Face Quente Em Forno Lindberg Blue M.

Em estudos anteriores de Salvini, V.R et al [20] avaliou-se o desempenho de dois tipos de revestimentos isolantes à base de Al_2O_3 na face quente de forno de alta temperatura: espuma cerâmica (composição 4BF) e material comercial à base de fibras. O desempenho destes materiais foi avaliado considerando a energia consumida pelos elementos de aquecimento e os perfis de temperatura em diferentes pontos do forno, conforme mostrado na Figura 12. Os dados de temperatura, corrente, tensão e potência foram registrados pelo equipamento SENSOFT.

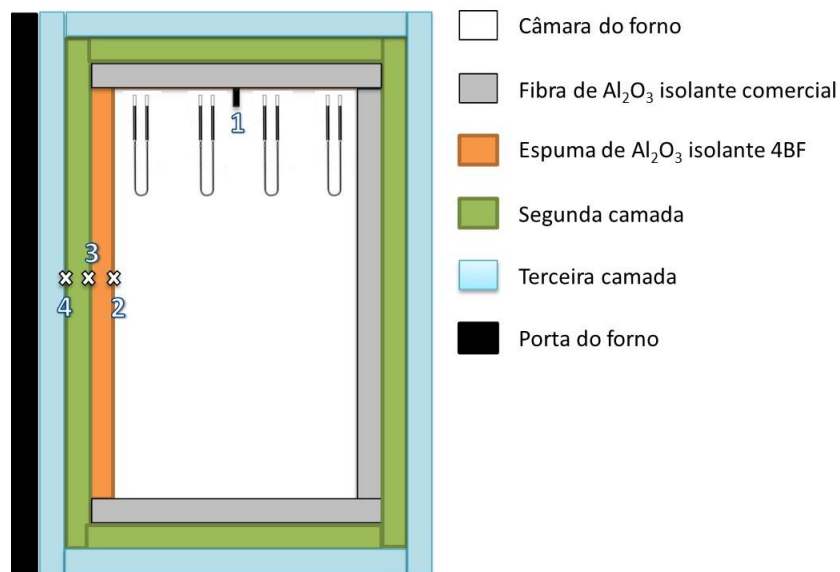


Figura 12: Esquema da seção transversal da câmara do forno para medições de temperatura nos pontos 1 (termopar do forno), 2 (face quente), 3 (face fria) e 4 (terceira camada).

Fonte: Salvini, 2020.

Os resultados obtidos por estes autores mostraram que devido às suas propriedades, como alto nível de porosidade, distribuição adequada de tamanho de poros, valores baixos e estáveis de condutividade térmica, a espuma de Al_2O_3 isolante

4BF teve um desempenho muito bom como revestimento isolante de face quente em forno a 1600°C ao ar.

A partir disso, novas composições de espumas isolantes foram desenvolvidas objetivando o aumento das propriedades mecânicas, a manutenção dos baixos valores de condutividade térmica e aplicação do material isento de sinterização.

Neste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) uma destas composições desenvolvidas, denominada espuma de Al_2O_3 ASK, foi utilizada na produção de placas isolantes para instalação no teto e no piso do forno Lindberg, conforme esquema da Figura 13. Observa-se que no piso a espuma isolante está somente seca, enquanto no teto instalou-se a espuma sinterizada a 1600°C por 5 horas.

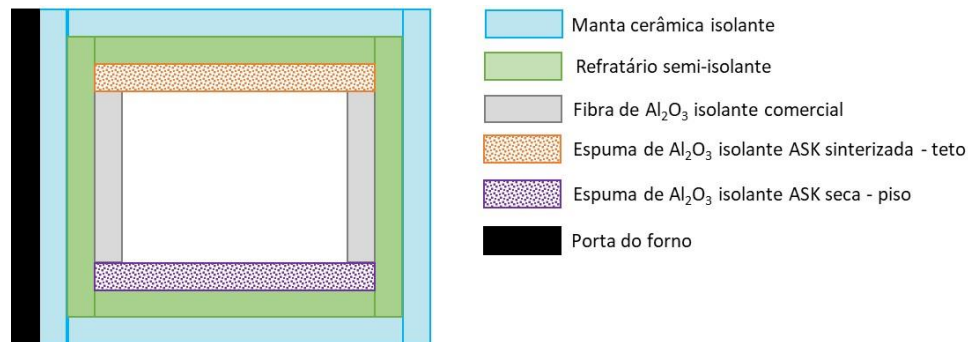


Figura 13: Esquema de instalação das placas de espumas isolantes ASK seca e sinterizada em forno Lindberg Blue M Fonte: O autor (2024).

A instalação de placas produzidas foi realizada com o auxílio dos técnicos Thiago Ferreira e José Roberto Binoto.

Todo o processo de preparação das placas para atender as dimensões de instalação foi registrado através de fotos conforme a Figura 14.

Devido a retração decorrente do processo de secagem, as placas apresentaram frestas nas suas junções, problema que foi resolvido com o preenchimento das mesmas por alumina globular (ALOX-spheres 99, Elkem), como mostra a Figura 14 (e).

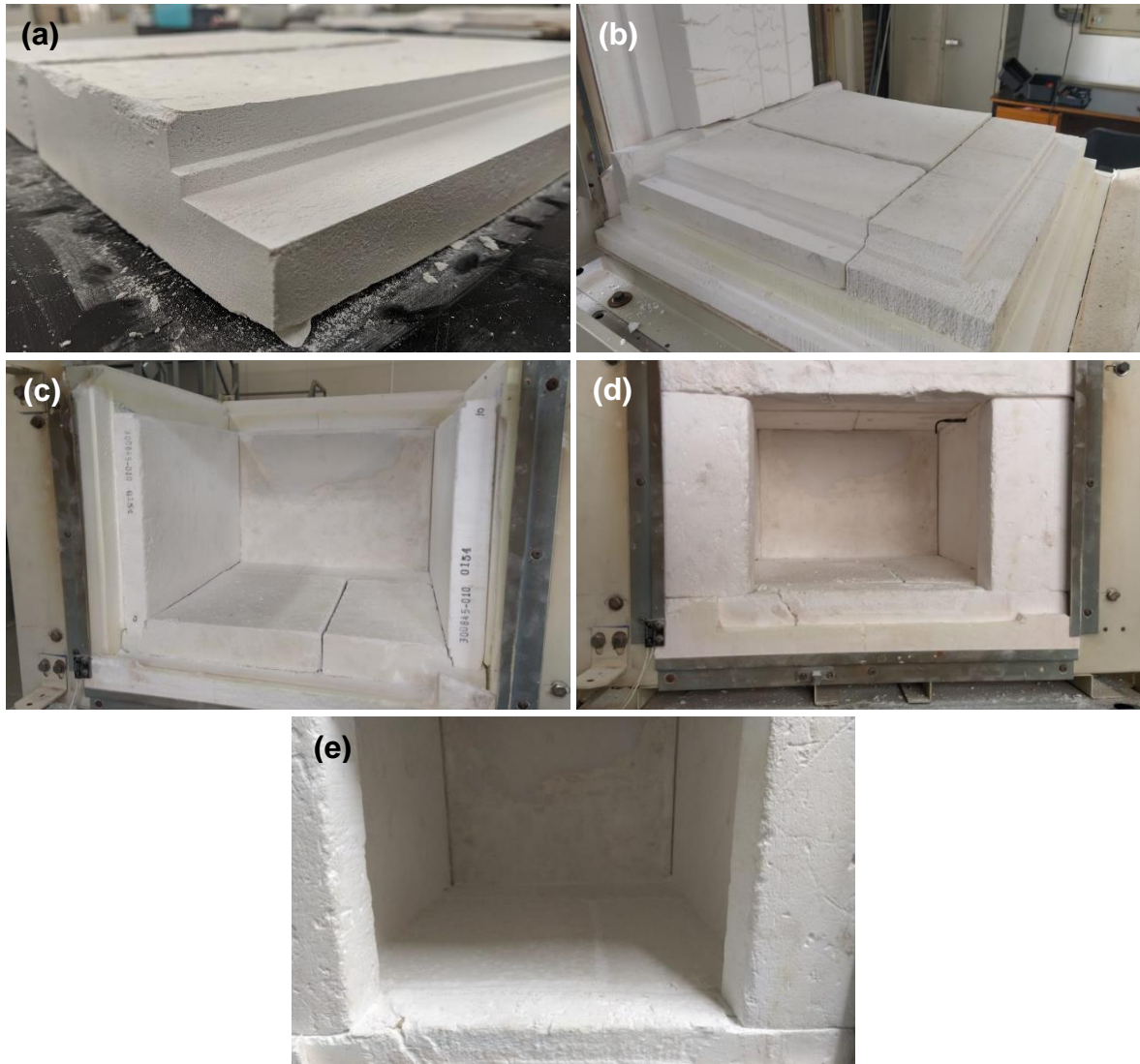


Figura 14 – Processo de preparo e instalação das placas no forno Lindberg Blue M: (a) acabamento, (b) posicionamento da placa na base, (c) instalação dos painéis laterais, (d) instalação dos painéis superiores e (e) acabamento da base com alumina globular. Fonte: O autor (2024).

Após a instalação das placas, montagem do forno e organização da parte elétrica, iniciou-se a sinterização *in-situ* das placas com uma curva controlada de aquecimento. Durante essa etapa, foi fundamental que a sinterização acontecesse de maneira gradual, seguindo um roteiro pré-determinado com o objetivo de evitar problemas que poderiam estar relacionados com a retração, expansão e outros efeitos adversos que podem surgir durante esse processo.

A curva de sinterização seguiu o seguinte roteiro:

- a) Aquecimento com taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para decomposição dos hidratos às temperaturas de 240°C , 350°C e 500°C com 2 horas de patamar em cada

etapa;

- b) Aquecimento com taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para sinterização à 1600°C com patamar de 5 horas;
- c) Resfriamento lento com taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente (25°C).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 mostra as propriedades físicas, mecânicas e térmicas das espumas de Al₂O₃ ASK seca e sinterizada deste trabalho e da espuma de referência 4BF.

Tabela 4 – Propriedades físicas das espumas de Al₂O₃ ASK secas a 110°C/24h e sinterizadas a 1600°C/5h e espuma de referência 4BF.

Espuma		Densidade volumétrica ρ (g/cm ³)	Densidade real, ρ (g/cm ³)	Densidade relativa, $\rho_{relativa}$ (-)	Porosidade, P (%)	Retração linear (%)	Resistência sob compressão, σ_c (MPa)	Condutividade térmica, k 200°C-1200°C (W/mK)
ASK	Seca	0,96 ± 0,01	-	0,27	73,0 ± 0,10	-	0,55 ± 0,06	-
	Sinterizada	0,91 ± 0,01	3,54	0,25	75,0 ± 0,10	0,89	6,01 ± 1,93	0,31 - 0,37
4BF	Sinterizada	0,58 ± 0,02	3,51	0,16	83,5 ± 0,63	0,51	3,20 ± 0,50	0,26 - 0,31

Observa-se na Tabela 4 que a espuma ASK sinterizada apresenta maior densidade e menor porosidade em comparação à espuma 4BF. As diferenças das propriedades físicas das espumas ASK e 4BF impactaram nos valores de resistência mecânica sob compressão uniaxial e na condutividade térmica.

A condutividade térmica da espuma ASK sinterizada variou de 0,31 a 0,37 W/mK na faixa de temperatura de 200°C a 1200°C, o que permite afirmar que é possível obter uma espuma com propriedade isolante e resistente mecanicamente.

Ao se analisar os valores de resistência mecânica da Tabela 4 vê-se o efeito da sinterização na resistência da espuma ASK. No entanto, o valor de 0,55 MPa de resistência das amostras secas foi suficiente para permitir os processos de retífica, corte e instalação das placas no forno de teste.

Ainda quanto à resistência mecânica das amostras analisadas, verificou-se que o processo de espumação manual requer melhorias visando aumento da reprodutibilidade do processo. Neste trabalho mediu-se o módulo de Weibull de cilindros de espuma ASK sinterizadas e verificou-se a baixa reprodutibilidade do processo de espumação manual, tal como ilustrado na Figura 15

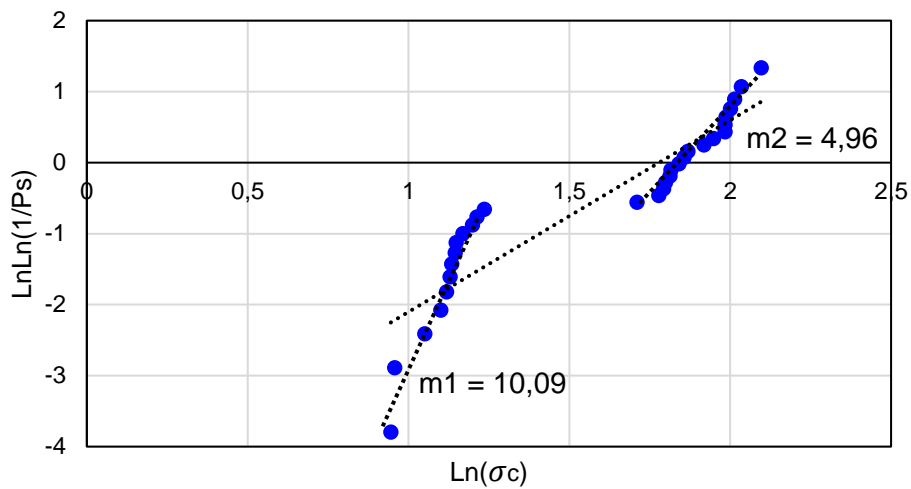
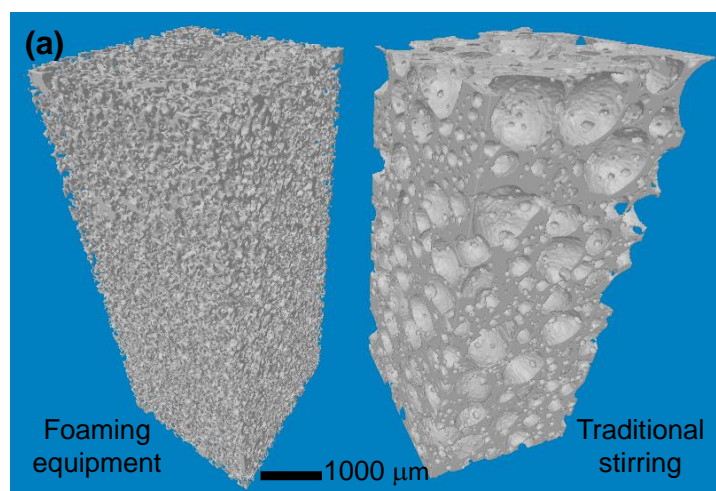


Figura 15 – Resultado do módulo de Weibull para as amostras do grupo com menor resistência (m_1) e maior resistência (m_2) sob compressão uniaxial sinterizadas à 1600°C por 5h.

Salvini et al [11] também observaram esta inconsistência nos valores de propriedades mecânicas de espumas produzidas pelo processo de espumação direta manual. Estes autores demonstraram que através do equipamento específico de espumação direta, foi possível produzir espumas com distribuição de tamanho de poros homogênea (vide Figura 16) elevando, assim, o módulo de Weibull (Figura 17).



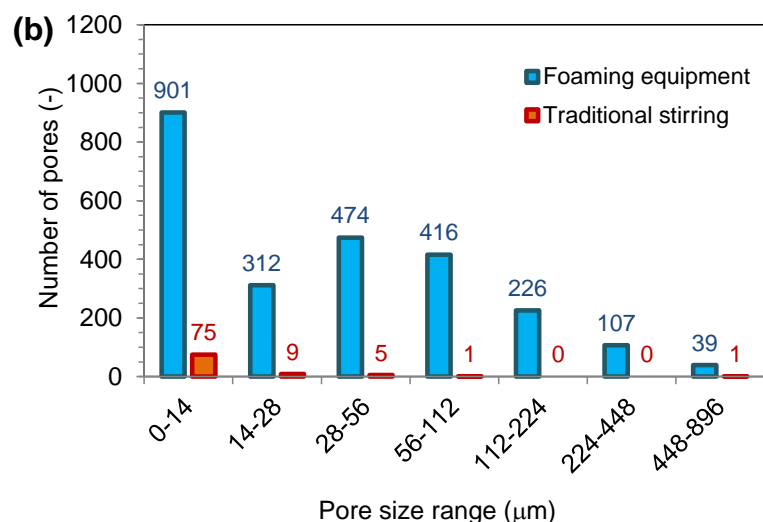


Figura 16: Imagens de microtomografia de raios-X de espumas de Al_2O_3 após a sinterização a 1500°C por 5 horas, produzidas por (a) equipamento de espumação (P: 76% em volume) ou agitação tradicional manual (P: 60% em volume) e, (b) a distribuição volumétrica do tamanho dos poros para ambas as rotas de processamento. Fonte: Salvini, 2014.

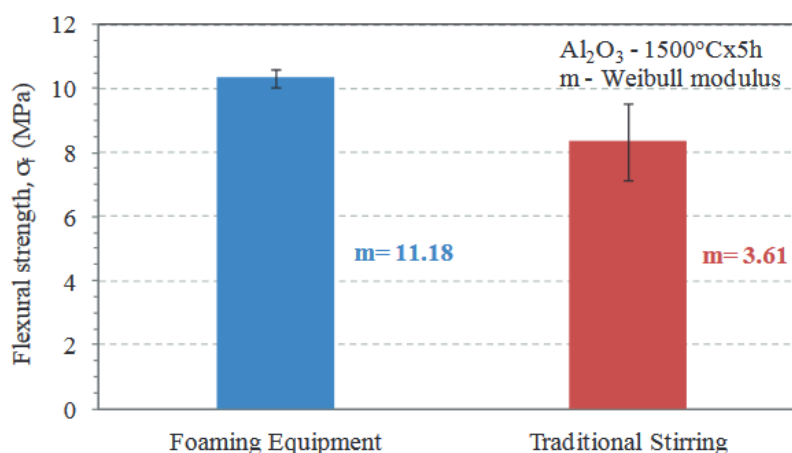


Figura 17 – Resultado de resistência à flexão e módulo de Weibull de amostras produzidas pelo equipamento de espumação e pelo método tradicional de espumação direta.

Fonte: Salvini, 2014.

Os resultados de porosimetria de mercúrio nos permite avaliar outros parâmetros das espumas cerâmicas, tal como a distribuição de tamanho de poros, diâmetro médio de $2,08\mu\text{m}$ e 35,7% de poros do tipo “garrafa”. Estes resultados são apresentados na Figura 18 para a espuma ASK sinterizada.

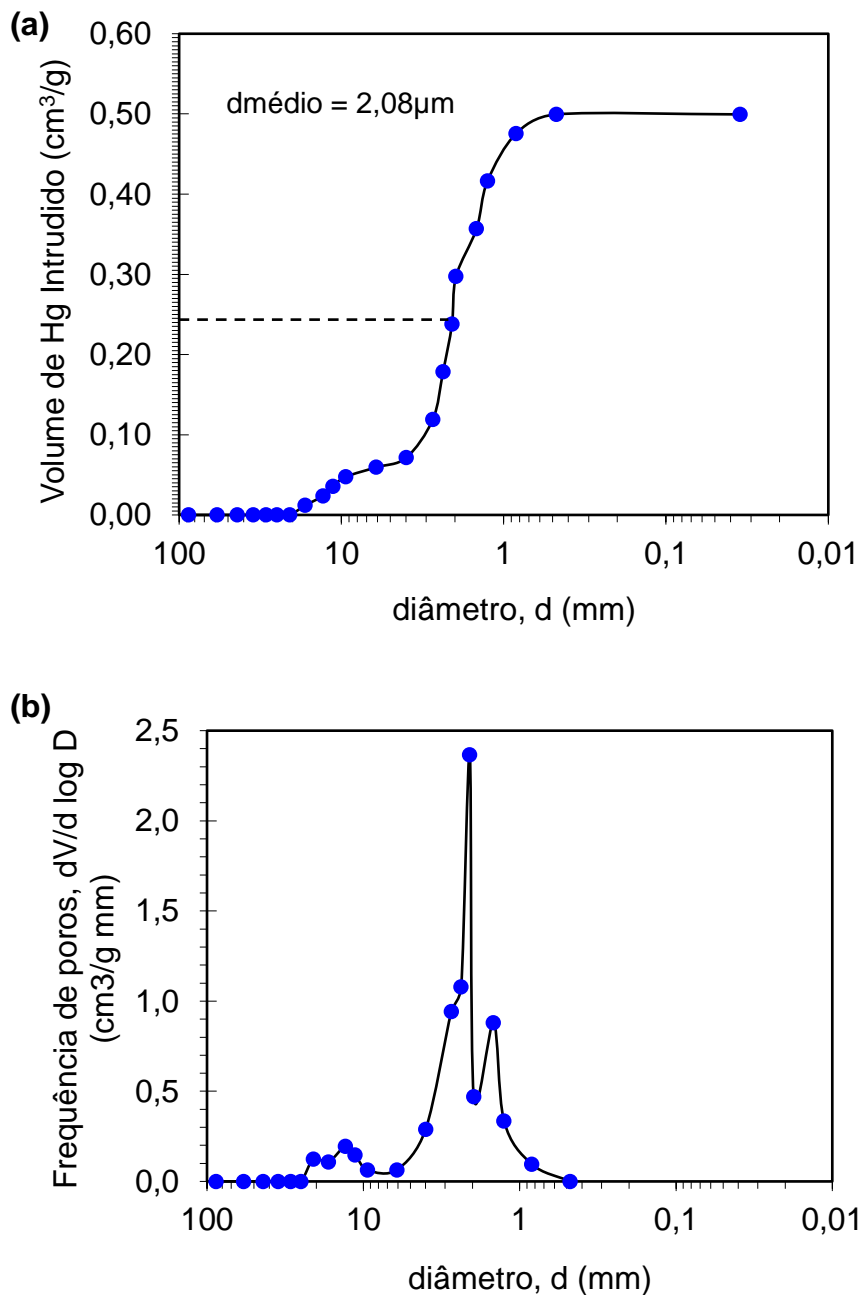


Figura 18 - Resultados de porosimetria de Hg da espuma ASK sinterizada: (a) curva de volume intrudido de Hg em função do diâmetro de poros e (b) frequência de poros em função do diâmetro de poros

Esses resultados são particularmente importantes devido as propriedades térmicas que o material irá apresentar. O pequeno tamanho de poros (com 80% deles estando entre 7,29 e 1,03 μm) deve contribuir efetivamente para o espalhamento da radiação térmica em altas temperaturas (1500°C a 1700°C).

Além disso, por apresentar majoritariamente poros com diâmetro menor que

50 μm , podemos afirmar que a convecção não é um fator que deve ser levado em consideração na transferência térmica do material produzido.

Os resultados de difração de raio-x do material isolante comercial antes e após o uso são apresentados na Figura 19. Inicialmente em (a) o difratograma do material original de SiO_2 fundida amorfa. E em (b) verifica-se a formação de 8,94%-v de cristobalita do material decorrente dos ciclos térmicos de aquecimento à altas temperaturas e resfriamento até temperatura ambiente, sendo esta acompanhada de elevada expansão volumétrica (vide Figura 10) o que gera grande volume de trincas no revestimento.

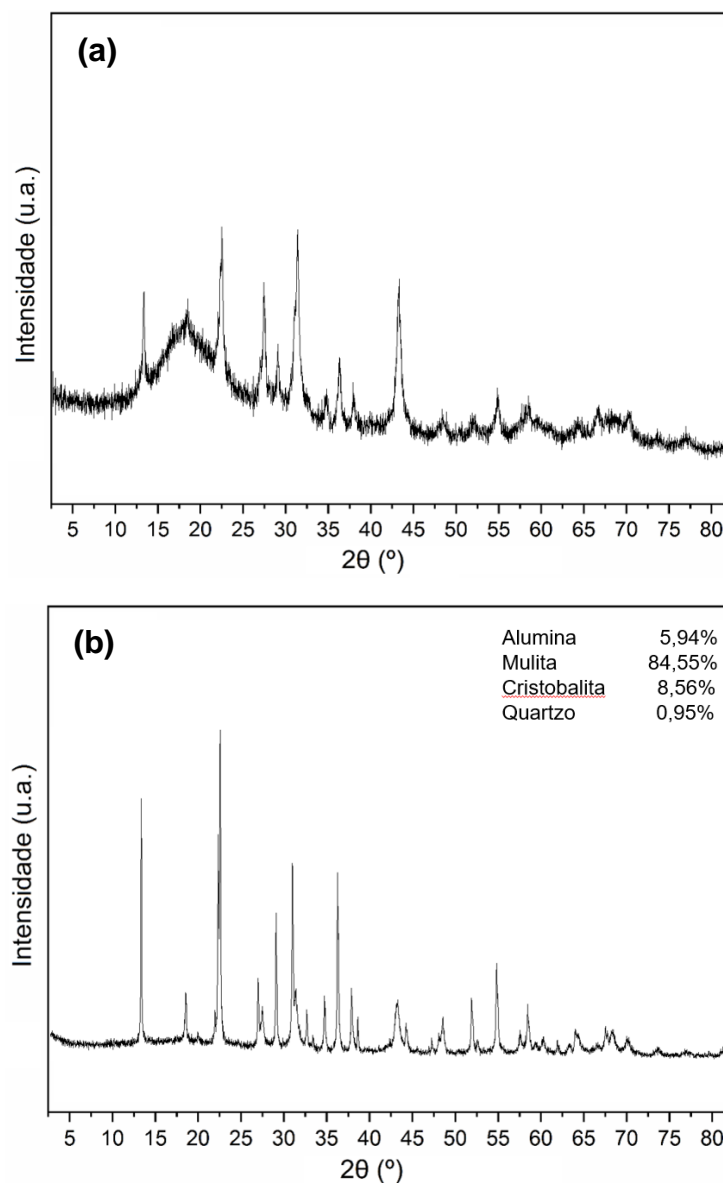


Figura 19 - Difratograma obtido para o material antes do uso (a) e difratograma da análise quantitativa de difração de raios-X para o material comercial após uso (b).

A Figura 20 apresenta os perfis de temperatura nas faces quente e fria para a espuma ASK de Al_2O_3 como revestimento isolante de face quente em forno de $1700^\circ C$, conforme sistema de medida elaborado por Salvini et al [20].

E na Figura 21 vê-se que a espuma ASK apresenta perfis de temperatura deslocados para valores mais baixos em comparação ao material comercial de fibra de Al_2O_3 .

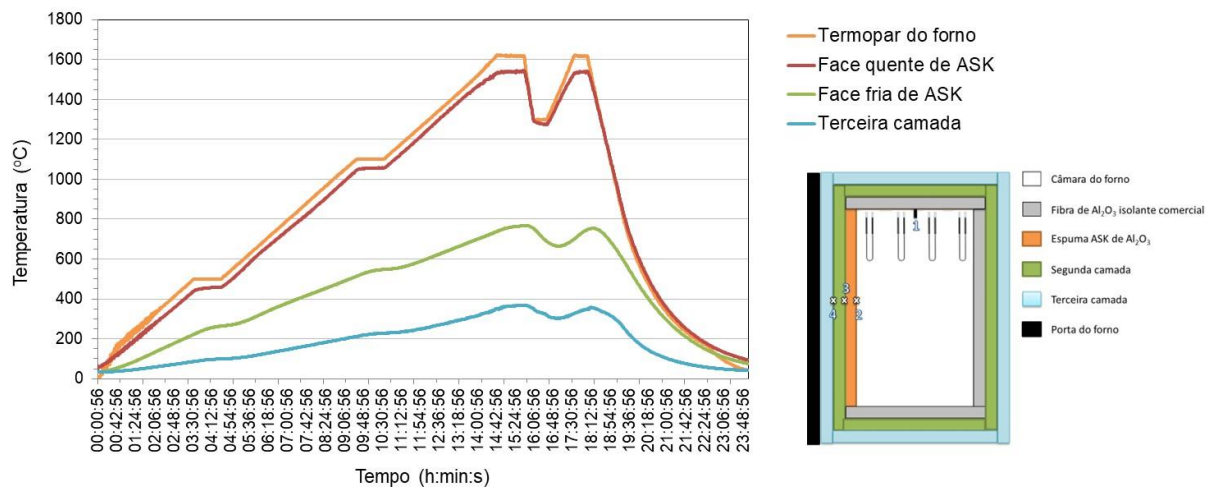
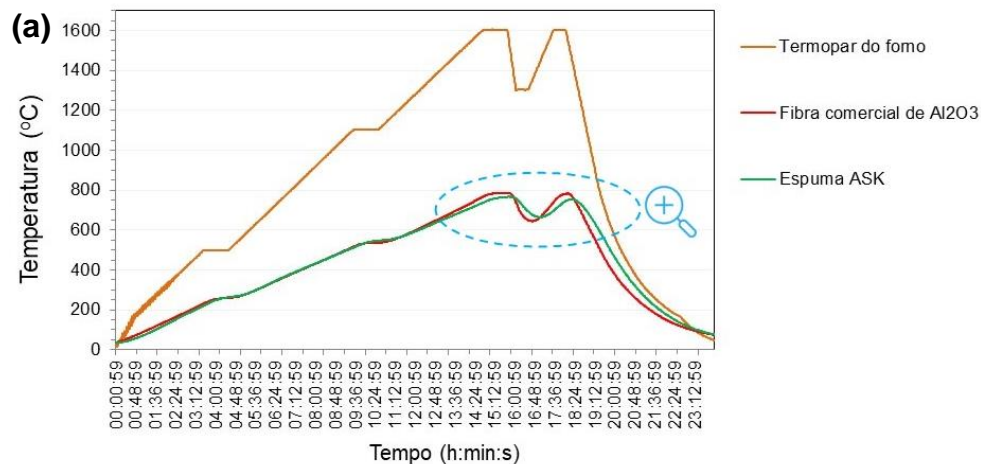


Figura 20 - Perfis de temperatura das espumas ASK de Al_2O_3 .



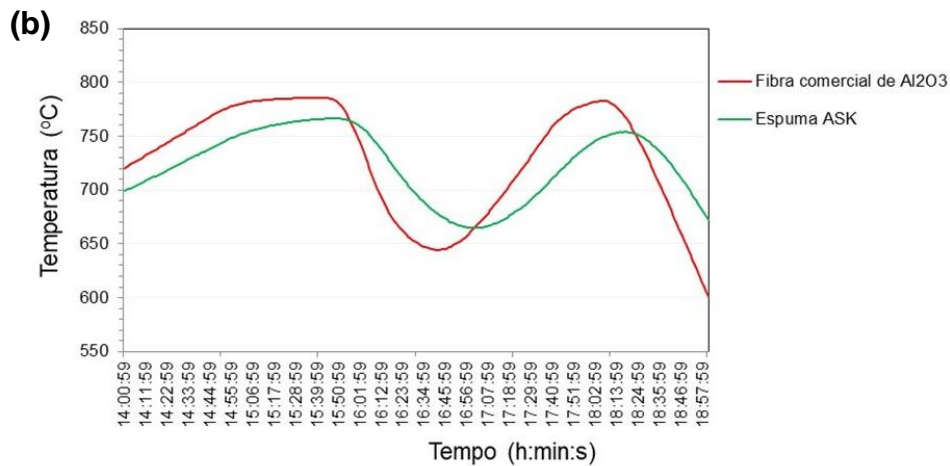


Figura 21 - Perfis de temperatura da face fria da espuma ASK e do material comercial de fibra de Al₂O₃: (a) completos e (b) ampliação dos perfis da face fria.

Estes resultados mostram que devido às suas propriedades, como alto nível de porosidade, distribuição adequada de tamanho de poros e valores baixos de condutividade térmica, a espuma ASK teve um desempenho muito bom como revestimento isolante de face quente de um forno a 1600°C.

Considerando-se estes resultados, a espuma ASK pode ser utilizada como revestimento de face quente em fornos de alta temperatura Lindberg.

Após avaliação das propriedades térmicas, mecânicas e microestruturais, as placas produzidas a partir da espuma ASK foram instaladas no forno (vide Figura 14) e posteriormente sinterizadas seguindo o roteiro pré-definido em 3.2.1. Como pode ser observado na Figura 22, a sinterização *in-situ* da espuma cerâmica ASK foi efetuada com sucesso.

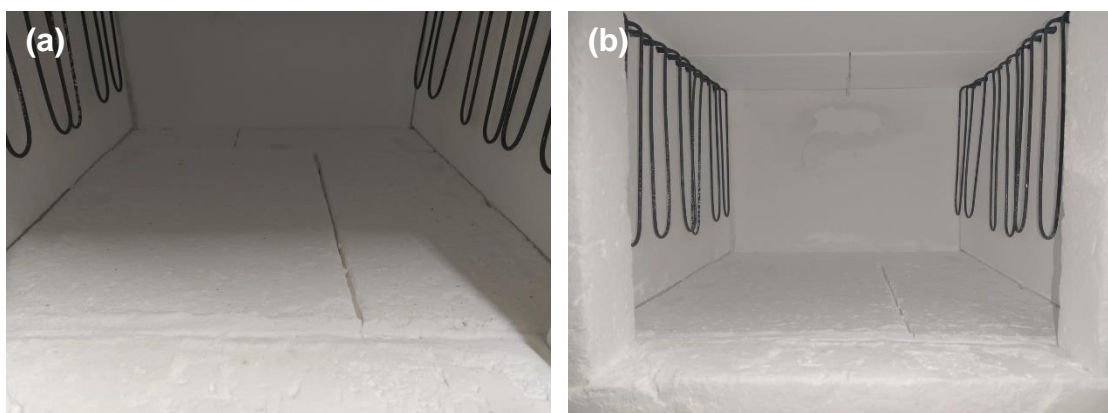


Figura 22 - (a) placas espuma ASK pós sinterização *in-situ* e (b) interior completo do forno pós sinterização.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados e análises feitas durante o presente estudo, foi constatado que a espuma cerâmica ASK avaliada apresentou parâmetros microestruturais e propriedades excelentes para cumprir sua função como isolante térmico em temperaturas elevadas, além de possuir durabilidade superior aos materiais comerciais à base de fibras de Al_2O_3 atualmente disponíveis.

O processo de fabricação por espumação direta utilizado também se mostrou ecológico e atóxico, características importantes quando comparado aos isolantes à base de fibra, que podem causar doenças respiratórias graves, como a silicose e, portanto, são proibidos em diversos países e regiões.

A transformação de fase da sílica amorfa em cristobalita presente nos isolantes comerciais de fibras de Al_2O_3 é altamente expansiva e isso leva à formação de grande volume de trincas nos revestimentos de face quente dos fornos de alta temperatura. Conseqüentemente, o revestimento trincado diminuirá a eficiência térmica do forno, antecipando sua manutenção e troca de revestimento. O mesmo não pode ser dito para as espumas cerâmicas de alta alumina produzidas no presente trabalho, que apresentam as fases de Al_2O_3 e $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6 , hexa aluminato de cálcio) em sua microestrutura, fase altamente refratária e consolidada pela literatura e indústria.

O objetivo principal do trabalho consistia na produção e instalação de placas de espumas isolantes refratárias à verde, as quais apresentam função de revestimento de face quente de fornos de alta temperatura. Esse estudo serviu como prova de conceito de que as espumas cerâmicas possuem resistência suficiente para serem instaladas sem a necessidade de sinterização prévia, além de apresentarem propriedades térmicas excelentes, conferindo eficiência e durabilidade para os revestimentos do forno no qual foram instaladas.

A possibilidade de possuir uma espuma cerâmica refratária que não dependa de tratamentos térmicos em alta temperatura pré-instalação apresenta um avanço significativo nesta área de conhecimento, uma vez que esta etapa de processamento é a mais crítica do ponto de vista de consumo de energia, econômico, ambiental e legislativo. Portanto, a possibilidade de realizar a sinterização do material *in-situ* pode trazer muitos benefícios, estando diretamente alinhados com os objetivos presentes

e futuros de todas as esferas da sociedade.

Durante o estudo, a prova de conceito foi realizada com sucesso, demonstrando a viabilidade da produção e instalação de espumas isolantes refratárias à verde e sua posterior sinterização dentro do forno, confirmando as hipóteses levantadas pelo autor e sua equipe.

REFERÊNCIAS

- [1] ENERGY INSTITUTE. Statistical review of world energy 2023: 72nd edition. *In: Statistical review of world energy 2023*. [S. l.], 1 jan. 2023. Disponível em: www.energyinst.org/statistical-review. Acesso em: 3 jan. 2024.
- [2] PELISSARI PIBGB, ANGÉLICO R. A., SALVINI V. R., VIVALDINI D. O., PANDOLFELLI V.C. **Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications**. *Ceram Int*. 2017;43(16):13356–63.
- [3] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd Edição. ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [4] TRITT, T. **Thermal conductivity: theory, properties, and applications**. 1a Ed. ed. New York: Kluwer Academic, 2004.
- [5] VIVALDINI, D. O., MOURÃO, A. A. C, SALVINI, V.R, PANDOLFELLI, V.C. **Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho**. *Cerâmica*, v. 60, n. 354, p. 297–309, jun. 2014.
- [6] INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 3^o Edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1990.
- [7] RICE, R. W. **Relation of Tensile Strength-Porosity Effects in Ceramics to Porosity Dependence of Young's Modulus and Fracture Energy, Porosity Character and Grain Size**. *Mat. Sci. and Eng.*, A112, 215-224, (1989).
- [8] GIBSON, L.J.; ASHBY, M.F. **Cellular solids, structure and properties**. 2nd Ed. Cambridge 1999.
- [9] SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; SPINELLI, D. **Mechanical Properties of Porous Ceramics**. InTech eBooks, 19 set. 2018.
- [10] ZHENG, M.; ZHENG, X.; LUO, Z.J.: **Fracture strength of brittle porous materials**. *Int. J. of Fracture* 58 (1992) R51–R55
- [11] SALVINI, V.R. **Better designing and evaluation of insulating foamed ceramics**. In: ALAFAR. 34., 2014, Santiago, Chile.
- [12] BAŽANT, Z. P.; LE, J.; SALVIATO, M. **Quasibrittle Fracture Mechanics and**

Size Effect. Oxford University Press eBooks, 12 nov. 2021.

[13] STUART, A. R., GONZENBACH, U.T., TERVOORT, E., GAUCKLER, L.J. **Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review.** Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, jun. 2006.

[14] SALVINI, V. R., LASSO, P. R. O, PANDOLFELLI, V. C., LUZ, A. P. **Nontoxic Processing of Reliable Macro-Porous Ceramics.** International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 13, n. 3, p. 522–531, 6 mar. 2016.

[15] EOM, J.-H.; KIM, Y.-W.; RAJU, S. **Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review.** Journal of Asian Ceramic Societies, v. 1, n. 3, p. 220–242, set. 2013.

[16] CARDOSO, F. A., INNOCENTINI, M. D. M., AKIYOSHI, M. M., PANDOLFELLI, V. C. **Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables.** Journal of the European Ceramic Society, v. 24, n. 7, p. 2073–2078, 1 jun. 2004.

[17] GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R. DE; PANDOLFELLI, V. C. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio.** Cerâmica, v. 53, n. 325, p. 42–56, 1 mar. 2007.

[18] CARDOSO, F. A., INNOCENTINI, M. D. M, MIRANDA, M. F. S., VALENZUELA, F. A. O., PANDOLFELLI, V. C. **Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables.** Journal of the European Ceramic Society, v. 24, n. 5, p. 797–802, 1 maio 2004.

[19] LUZ, A. P., MOREIRA M. H., BRAULIO M. A. L., PARR, C., PANDOLFELLI V. C. **Drying behavior of dense refractory ceramic castables. Part 1 – General aspects and experimental techniques used to assess water removal.** Ceramics International, v. 47, n. 16, p. 22246–22268, 1 ago. 2021.

[20] SALVINI, V. R., RODRIGUES, J. A., SANTOS, T. JR., BORGES, O. H., PANDOLFELLI, V. C.; **Eco-Designed Insulating Ceramic Foams for High-Temperature Application;** refractories WORLDFORUM 12 (2020) [4], p. 1-6

[21] DANZER, R., SUPANCIC, P., PASCUAL, J., LUBE, T. **Fracture statistics of ceramics – Weibull statistics and deviations from Weibull statistics.** Engineering Fracture Mechanics, v. 74, n. 18, p. 2919–2932, dez. 2007.