

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

**ESTUDO TERMOMECÂNICO DA FRATURA DE BLOCOS REFROTÁRIOS
ELETROFUNDIDOS APLICADOS EM FORNOS DE FUSÃO DE VIDRO
VIA SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

Thais Mota de Oliveira

São Carlos
2022

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

**ESTUDO TERMOMECÂNICO DA FRATURA DE BLOCOS REFROTÁRIOS
ELETROFUNDIDOS APLICADOS EM FORNOS DE FUSÃO DE VIDRO
VIA SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

Thais Mota de Oliveira

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Afonso Angélico

Agência Financiadora: CNPq – Processo 134275/2019-5

São Carlos

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos cientistas e pesquisadores que acreditam no desenvolvimento tecnológico e científico ainda que nessa sociedade em tempos de crise. Que não deixem de acreditar em um país melhor.

VITAE DA CANDIDATA

Bacharela em Engenharia de Materiais pela UFSCar
Universidade Federal de São Carlos (2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Thais Mota de Oliveira, realizada em 14/07/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Pagliosa Neto (RHI Magnesita)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Nestes anos de muita dedicação, esforço, estudo e aprendizado, gostaria de agradecer algumas pessoas que me acompanharam ao longo deste processo e foram essenciais para a realização de mais um sonho. Sonho este que não é só meu, mas de tantos antepassados que lutaram para que eu pudesse chegar aonde cheguei. Primeiramente, agradeço aos meus pais Maria e Deifson, que sempre prezaram pela minha educação e tantas vezes renunciaram a seus próprios sonhos frente aos dos meus irmãos e meus, por serem exemplo de humildade, caráter e determinação; aos meus irmãos Pedro e Isadora por sempre estarem ao meu lado. A minha madrinha Dulce, por sempre me apoiar, pelos conselhos e momentos de reflexão e calma, por ser e transparecer paciência e fé quando eu mesma não acreditava ser possível. Agradeço meu afilhado, Álvaro, e sobrinha Alice por me inspirarem a ser a melhor versão de mim mesma a cada dia. Gratidão eterna a minha família.

Aos meus orientadores Prof. Victor Carlos Pandolfelli e Prof. Ricardo Afonso Angélico por compartilharem de seu amplo conhecimento técnico e experiências, me conduzindo no aprendizado não somente profissional como também pessoal. Agradeço em especial ao Pandolfelli pela confiança e oportunidade de trabalhar em um laboratório de pesquisa de reconhecimento internacional na área, com pessoas de extrema competência.

Aos meus colegas do GEMM, Vânia Salvini, Tulio, Tamires, Murilo, Breno, Otávio, Luís Otávio e em especial ao Matheus pelo apoio, conselhos e parceria ao longo deste período.

Agradeço também aos meus amigos que estiveram presentes nos meus momentos não só de conquistas como também de luta. Agradeço em especial àqueles que dividiram a rotina diária comigo, a Sabrina, ao André, Camila, Maysa, Talissa, Lara, Audrey, Bruna, Gabriela, e principalmente a Vitória, a quem sou muito grata pelo apoio durante todo esse processo e por acreditar em mim até quando eu não acreditei.

Por fim, aos meus guias espirituais pela força e presença.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 134275/2019-5.

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

RESUMO

Atualmente há uma grande motivação e necessidade de avanços no entendimento das melhores condições de operação de equipamentos industriais. No que diz respeito a produção de vidro, uma frente de atuação é na busca do aumento da vida útil do revestimento refratário dos fornos de fusão, associada diretamente a qualidade do vidro, eficiência energética do processo, custo, entre outros fatores. Refratários no sistema AZS (Alumina-Zircônia-Sílica) eletrofundidos são utilizados no revestimento de fornos de fusão de vidros devido à sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas. No entanto, as condições operacionais podem alterar drasticamente o desempenho deste refratário, limitando a vida do forno. Simulações computacionais tem se mostrado uma ferramenta útil para análises onde os testes in situ do processo de fusão do vidro são difíceis e envolvem certo risco para experimentos e validações. Diante disso, o presente estudo visou investigar blocos de AZS com suporte para eletrodo, o qual apresenta uma vida útil reduzida devido ao surgimento de trincas e intensa erosão. Com o auxílio do software Abaqus, uma análise termomecânica foi realizada via modelos em elementos finitos (MEF) para determinar a tensão principal máxima no bloco durante o aquecimento do forno. A qual atingiu o limite de ruptura do bloco AZS aproximadamente 42 h após o início do aquecimento do forno a uma distância de 0,13 m da face quente. Com relação aos parâmetros de processos analisados, o sistema utilizado para refrigeração do eletrodo teve um efeito positivo somente para a vida útil do mesmo, reduzindo a oxidação do material. O estudo de diferentes históricos térmicos ainda não impede o início da trinca durante o aquecimento do forno. A mudança da geometria do furo afetou o campo de tensão principal máximo, sendo que para esta condição o tempo em que a tensão máxima principal atingiu o módulo de ruptura do AZS foi de 43 h. Visando estudar efeitos de mudança do material nas simulações termomecânicas, adicionalmente foram realizados estudos termodinâmicos via FactSage, com o objetivo de analisar a corrosão de diferentes composições refratarias em contato com o vidro, a fim de se ter uma composição candidata a substituição do AZS. Os resultados mostraram que composições ricas em zircônia apresentam maior estabilidade a corrosão em contato com o vidro. Por fim, uma análise termomecânica comparativa entre o AZS e HZ (Alta Zircônia) comercial foi conduzida via simulação térmica e mecânica.

Palavras-chave: AZS; forno fusão de vidro; análise em elementos finitos; termomecânica.

ABSTRACT

THERMOMECHANICAL STUDY OF THE FRACTURE OF ELECTROFUSED REFRACTORY BLOCKS APPLIED IN GLASS MELTING FURNACES VIA COMPUTER SIMULATIONS

Currently there is a great motivation and need for advances in the understanding of the best operating conditions of industrial equipment. As far as glass production is concerned, one action field is the search for increasing the working life of the refractory lining of glass melting furnaces, directly associated with glass quality, process energy efficiency, cost and other factors. Electrofused AZS (Alumina-Zirconia-Silica) refractories are used for the lining of glass melting furnaces due to their corrosion resistance and mechanical properties. However, operating conditions can drastically alter the performance of this refractory, limiting the lifetime of the furnace. Computational simulations have proven to be a useful tool for analyses where in situ testing of the glass melting process is difficult and involves certain risk for experiments and validations. In view of this, the present study aimed to investigate AZS blocks with electrode support, which present a reduced lifetime due to cracking and intense erosion. With the software Abaqus, a thermomechanical analysis was carried out via finite element models (FEM) to determine the maximum principal stress in the block during the heating of the furnace. Which reached the rupture limit of the AZS block approximately 42 h after the start of furnace heating at 0.13 m from the hot face. Regarding the process parameters analyzed, the cooling system of the electrode had a positive effect only for its own life, reducing the oxidation of the material. The study of different thermal histories still did not prevent the crack initiation during the heating of the furnace. Changing the hole geometry affected the maximum principal stress field, and for this condition after 43 h the maximum principal stress reached the AZS modulus of rupture was 43 h. The critical point at which this maximum principal stress. In order to study the effects of material change in the thermomechanical simulations, thermodynamic studies were additionally carried out via FactSage, with the objective of analyzing the corrosion of different refractory compositions in contact with glass, to find out a potential composition to replace AZS. The results showed that zirconia-rich compositions present higher glass corrosion stability. Finally, a comparative thermomechanical analysis between AZS and commercial HZ (High Zirconia) was conducted via thermal and mechanical simulation.

Keywords: AZS; glass melting furnace; finite element analysis; thermomechanics.

PUBLICAÇÕES

T. M. Oliveira, M. F. Santos, R. A. Angelico, and V. C. Pandolfelli, Thermo-mechanical finite element analysis of a fused cast AZS block applied to a glass melting furnace during the heating step, *Ceramics International*, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.04.018.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT..... | vii |
| PUBLICAÇÕES..... | ix |
| SUMÁRIO..... | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 5 |
| 3 JUSTIFICATIVA | 7 |
| 4 REVISÃO DA LITERATURA..... | 9 |
| 4.1 Indústria de vidro..... | 9 |
| 4.1.1 Forno de fusão de vidro..... | 10 |
| 4.1.2 Refratários para fornos de fusão de vidro | 12 |
| 4.1.3 Desafios associados ao revestimento em fornos de fusão de vidro | 13 |
| 4.2 Sistema Al-Zr-Si (AZS)..... | 14 |
| 4.2.1 Processo de fabricação | 14 |
| 4.2.2 Composição Química | 15 |
| 4.2.3 Morfologia..... | 16 |
| 4.3 Transferência de calor em cerâmicas | 17 |
| 4.3.1 Condução | 19 |
| 4.3.2 Convecção..... | 19 |
| 4.3.3 Radiação | 20 |
| 4.3.4 Densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica..... | 21 |
| 4.3.5 Expansão térmica..... | 24 |
| 4.4 Tensões originadas pela variação de temperatura | 26 |
| 4.3.6 Módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson..... | 28 |
| 4.3.7 Critérios de resistência para materiais frágeis | 30 |
| 4.3.8 Módulo de ruptura em cerâmicas | 32 |
| 4.5 Corrosão do AZS | 34 |
| 4.6 Simulação via método dos elementos finitos | 36 |
| 4.7 Simulação da corrosão via equilíbrio termodinâmico..... | 40 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 41 |

| | | |
|---------|---|----|
| 5.1 | Descrição do problema | 42 |
| 5.1.1 | Geometria | 42 |
| 5.1.2 | Materiais e propriedades | 43 |
| 5.1.3 | Módulo de Young..... | 44 |
| 5.1.4 | Coeficiente de expansão térmica | 45 |
| 5.2 | Simulação termomecânica via MEF | 46 |
| 5.2.1 | Modelo MEF-T | 48 |
| 5.2.2 | Modelo MEF-M | 49 |
| 5.2.3 | Critérios de análise das modelos numéricos | 50 |
| 5.2.4 | Casos analisados | 51 |
| 5.2.4.1 | Refrigeração no furo | 51 |
| 5.2.4.2 | Histórico de aquecimento | 52 |
| 5.2.4.3 | Geometria do furo..... | 53 |
| 5.3 | Simulações termodinâmicas da corrosão | 53 |
| 5.3.1 | Análise renovação do vidro | 55 |
| 5.4 | Simulação termomecânica de Alta Zircônia (HZ) | 56 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 57 |
| 6.1 | Resultado dos ajustes de propriedades | 57 |
| 6.2 | Simulações termomecânicas | 64 |
| 6.2.1 | Refrigeração no furo | 67 |
| 6.2.2 | Histórico de aquecimento | 70 |
| 6.2.3 | Geometria do furo..... | 72 |
| 6.3 | Resultados Corrosão via simulações termodinâmicas..... | 73 |
| 6.3.1 | Resultados da simulação do contato do refratário com o vidro..... | 76 |
| 6.3.2 | Análise da renovação do vidro | 80 |
| 6.3.3 | Simulação termomecânica de Alta Zircônia (HZ) | 83 |
| 7 | CONCLUSÕES | 85 |
| 8 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 87 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |
| | APÊNDICE A..... | 95 |
| | APÊNDICE B..... | 96 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades térmicas e densidade dos isolantes [60], [61]. | 44 |
| Tabela 2 - Condições de contorno térmicas para o bloco | 49 |
| Tabela 3 Condições de contorno mecânicas para o bloco..... | 50 |
| Tabela 4 – Composição do vidro [%wt] entre 1200 e 1500°C..... | 55 |
| Tabela 5 Propriedades consideradas constantes para o AZS na simulação ... | 59 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Desenho esquemático de um forno tipo "float" com regenerador e queimadores laterais [12]..... | 11 |
| Figura 2 - a) Seção longitudinal de um forno de fusão de vidro com chama: AZS; outros refratários;..... | 13 |
| Figura 3 - a) Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 . [24] e b) micrografia típica de uma amostra de AZS em que as regiões são identificadas conforme 1) ZrO_2 primária, 2) Al_2O_3 - ZrO_2 e 3) matriz vítrea. Adaptado de [32]. | 17 |
| Figura 4 - Modos típicos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. Adaptado de [33]. | 18 |
| Figura 5 - Dependência das forças repulsivas, atrativas e resultante em relação à separação interatômica para dois átomos isolados. Adaptado de [39] | 29 |
| Figura 6 - Esquema de carregamento na direção x [42]. | 30 |
| Figura 7 - Esquema de tensões em um elemento [42]..... | 31 |
| Figura 8 - Representação do estado de tensões para o critério de Mohr. Adaptado de [42]...... | 32 |
| Figura 9 - Configuração de carregamento para a) flexão a três pontos e b) flexão a quatro pontos. Adaptado de [41]. | 33 |
| Figura 10 – Efeito da temperatura na taxa de corrosão do refratário AZS. Adaptado de [44]..... | 36 |
| Figura 11 - Discretização do domínio pelo método dos elementos finitos (MEF). Adaptado de [45]..... | 38 |
| Figura 12 - Processo de análise pelo MEF. Adaptado de [56]. | 39 |
| Figura 13 - a) Vista em perspectiva do bloco de AZS (Alumina-Zircônia-Sílica) contendo um furo central para introdução de eletrodos de aquecimento do forno; e b) trinca normalmente apresentada nos blocos ao longo da operação do forno. | 41 |
| Figura 14 - a) Vista superior do tanque de fusão e respectivas posições dos blocos com furo para suporte de eletrodo; b) geometria do bloco AZS utilizado em fornos de fusão de vidro com os isolantes auxiliares na face externa. As dimensões estão em milímetros..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 15 - Módulo de Young em função da temperatura. Adaptado de [32] ... | 45 |
| Figura 16 - Expansão térmica do sistema AZS em função da temperatura. Adaptado de [32] | 46 |
| Figura 17 - Discretização do modelo numérico. a) vista isométrica em corte do bloco; b) vista frontal e c) vista lateral. | 47 |
| Figura 18 - a) Vista do bloco em corte e identificação das superfícies para melhor entendimento das interações, condições iniciais e de contorno no modelo; b) histórico do primeiro aquecimento do bloco. | 48 |
| Figura 19 - Identificação das regiões de resfriamento dos furos. O diâmetro menor é denominado eletrodo e o maior é identificado como camisa..... | 51 |
| Figura 20 - Históricos de aquecimento para os diferentes casos analisados até 100h, em que a referência é a curva inicialmente aplicada no problema, Curva 1 com platô de 35h, Curva 2 com platô de 50h, Curva 3 taxa de 5 °C min ⁻¹ e Curva 3 com taxa inicial de aquecimento de 2,5 °C min ⁻¹ | 52 |
| Figura 21 - Vista superior do bloco AZS com as diferentes geometrias de furo e respectivos paths: a) geometria referência; b) geometria de diâmetro único e c) diâmetro cônico. As dimensões estão em milímetros..... | 53 |
| Figura 22 – Ternário Alumina-Zircônia-Sílica com as composições refratarias analisadas. | 54 |
| Figura 23 – Propriedades térmicas e mecânicas do HZ consideradas na simulação via MEF: a) calor específico [62] ; b) expansão térmica [32]; c) condutividade térmica [62]; e d) modulo de Young [32]..... | 56 |
| Figura 24 - Resultados dos ajustes de propriedades a) Módulo de Young e b) Coeficiente de expansão térmica. | 58 |
| Figura 25 – a) Distribuição de temperaturas no bloco após 142h e b) distribuição de tensões no bloco após 142h e c) distribuição de tensões no bloco inteiro após 142h. | 59 |
| Figura 26 - a) Distribuição de tensões no bloco após 142h e b) distribuição de tensões no bloco inteiro após 142h. | 60 |
| Figura 27 - Curvas do coeficiente de expansão térmica constante na faixa inicial de temperaturas. a) caso 2: valor no limite superior; b) caso 3: valor no limite inferior | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 28 - a) Mapa de temperaturas ao longo do bloco e respectivos mapas de tensões para | 62 |
| Figura 29 - Propriedades térmicas e mecânicas do AZS consideradas na simulação via MEF: a) calor específico; b) expansão térmica; c) condutividade térmica; e d) modulo de Young. | 64 |
| Figura 30 - a) perfil de temperatura ao longo do bloco no final do aquecimento, 310h ; b) perfil de temperatura ao longo do eixo x no centro do furo no final do aquecimento; e c) mapa de temperaturas na região central do bloco ao longo do eixo x durante o aquecimento. | 65 |
| Figura 31 - Estado de tensões no bloco quando o primeiro ponto atinge a tensão máxima principal. O estado de tensões no ponto também é apresentado..... | 66 |
| Figura 32 – Tensão máxima principal no bloco ao longo do path no eixo x no centro da camisa (furo de diâmetro maior) e do eletrodo (furo de diâmetro menor)..... | 67 |
| Figura 33 - Temperaturas ao longo do bloco após 100 h para os casos analisados: a) refrigeração do furo inteiro; c) refrigeração aplicada apenas no eletrodo e d) refrigeração aplicada apenas na camisa..... | 68 |
| Figura 34 - Para os diferentes casos de refrigeração analisados: a) temperatura ao longo do furo e b) tensão máxima principal ao longo do furo..... | 69 |
| Figura 35 – Perfis de temperatura e de tensão máxima principal ao longo do path para as diferentes curvas de aquecimento: a) referência, b) curva 1, c) curva 2, d) curva 3 e e) curva 4. | 71 |
| Figura 36 – a) Temperatura ao longo do furo para as diferentes geometrias de furo e b) tensão máxima principal ao longo do furo para as diferentes geometrias. | 73 |
| Figura 37 – a) Quantidade de líquido formado entre 1000-2000 °C e b) quantidade de líquido formado à 1450 °C..... | 74 |
| Figura 38 - Composição do líquido dos refratários puros na faixa de 1000-2000 °C. | 75 |
| Figura 39 – Composição do líquido formado à 1450 °C..... | 76 |
| Figura 40 - Quantidade de líquido formado após contato entre o refratário e o vidro: a) na faixa de 1000-2000 °C; b) a 1450 °C. | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura 41 - Viscosidade do líquido formado a partir do contato do refratário com o vidro..... | 78 |
| Figura 42 - Composição do líquido formado a partir da interação entre os refratários e o vidro na faixa de 1000-2000 °C. | 80 |
| Figura 43 – Composição do líquido formado na renovação do vidro em contato com o refratário a 1450 °C em 6 ciclos..... | 81 |
| Figura 44 – Viscosidade do líquido na renovação do vidro em contato com o refratário a 1450 °C em 6 ciclos | 82 |
| Figura 45 – Resultados das análises termomecânicas ao longo do path no eixo x no centro da camisa (furo de diâmetro maior) e do eletrodo (furo de diâmetro menor) para o HZ e AZS: a) perfil térmico e b) tensão máxima principal no bloco. | 84 |
| Figura 46 - Curva de condutividade térmica do AZS adaptada da base de dados do material..... | 96 |
| Figura 47 - Calor específico do AZS. Adaptado de [54] | 96 |
| Figura 48 - Coeficiente de Poisson do AZS. Adaptado de [59]..... | 96 |

1 INTRODUÇÃO

A Engenharia de Materiais sempre esteve presente em nossa sociedade desde os primórdios, com o descobrimento do fogo e utilização de diferentes elementos da natureza, como rochas, bronze e ferro em utensílios. Ao longo das eras, novos processos e novas ferramentas foram sendo desenvolvidas para a produção de bens de interesse com tecnologias cada vez mais avançadas. Conforme as necessidades, processos em elevadas temperaturas, normalmente para a fusão de diferentes materiais, deram início a um nicho de indústrias de materiais produzidos em alta temperatura, onde se enquadram as fundições, siderúrgicas, metalúrgicas, fusão de vidro, entre outras [1], [2].

Juntamente com o avanço dos processos também se fez necessário um olhar para os materiais e equipamentos associados à produção. O desenvolvimento de refratários é importante para muitas dessas indústrias, sendo o foco deste trabalho à de produção de vidro. Os refratários são utilizados por essas indústrias como revestimento de fornos e outras instalações, pois são materiais cerâmicos que apresentam propriedades químicas e físicas estáveis em temperaturas elevadas. Como na história geral do desenvolvimento da ciência e engenharia de materiais, o grande avanço em cerâmicas refratárias foi principalmente devido aos progressos científicos bem como o uso de novos métodos de caracterização e produção.

A indústria de produção de vidro apresenta alta relevância no mercado mundial, por atender diversos segmentos da economia e da sociedade como construção-civil, transporte, saúde, dispositivos tecnológicos e sensores. O processo de produção de vidro é tradicional e exige um elevado nível tecnológico para suprir as demandas do mercado. Grande parte dos desafios neste segmento estão associados à engenharia de materiais, principalmente, porque parte dos processos de manufatura requerem fornos operando em altas temperaturas, entre 1200 °C e 1600 °C [3], para que ocorra a fusão adequada das matérias-primas e seja obtida a composição desejada ao produto final. Após o processo de fusão e obtenção do vidro com homogeneidade, viscosidade e composição específicas, este fica contido em um forno com revestimento refratário que permite a operação segura por um período prolongado na fabricação de produtos de vidro de alta qualidade de maneira econômica e eficiente [4]. O revestimento refratário, portanto, tem influência não somente na vida útil do forno como também nas características e qualidade do vidro [5]–[8], associados a

temperatura de operação e gradientes térmicos no forno e presença de inclusões no banho de vidro.

O advento da fabricação de produtos cerâmicos refratários por meio da fusão de particulados em altas temperaturas, proporcionou a obtenção de corpos mais densos, isto é, menos porosos, e conseqüente melhoria nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão, devido à menor penetração de vidro nos poros. Desta forma, após a Segunda Guerra Mundial, refratários compostos por alumina, sílica e zircônia, também conhecidos como AZS, e obtidos pelo processo de eletrofusão foram introduzidos no mercado. A fabricação de AZS fundido resultou em um material refratário com considerável baixa porosidade (aproximadamente 1%), maior densidade frente às cerâmicas convencionais e conseqüentemente melhor resistência à corrosão, fatores essenciais para vida útil do forno de vidro. Na literatura tem-se que a introdução do AZS eletrofundido como revestimento aumentou a vida útil dos fornos de cerca de 18 meses para 3 – 5 anos, permitindo que os fornos operassem em temperaturas mais altas e com maior rendimento [9].

No caso do AZS, este material apresenta resistência à corrosão não somente pela baixa porosidade e alta densidade, bem como também pela presença de zircônia, uma fase altamente insolúvel no vidro. Contudo, embora o uso de revestimento refratário de AZS em contato com o vidro estenda a vida do forno de alta temperatura em relação aos materiais refratários anteriormente utilizados, a vida do equipamento ainda é limitada. Ocorrerão corrosão e erosão do revestimento, eventualmente reduzindo a operação do forno até que o revestimento seja reparado ou substituído.

Adicionalmente, existem fortes motivações para avanços no entendimento de melhores condições dos equipamentos e operações, em vários sentidos, desde aspectos relacionados à qualidade do produto, eficiência energética, maior vida útil do forno, dentre outros, fatores estes intimamente ligados à ciência e Engenharia de Materiais. Atualmente muito se tem avançado no que diz respeito à facilitação de estudos empíricos e personalizados, ferramentas de análise de dados e simulações computacionais as quais tem se mostrado fortes aliadas no estudo de casos em que existe uma grande dificuldade de testes in situ.

O processo de fusão de vidro, bem como vários outros em alta temperatura, é de alto custo e envolve um certo risco em testes e validações. Frente a esta problemática e diante da demanda de entendimentos dos processos termomecânicos de fratura ou corrosão química, principalmente em casos em que existe uma

inviabilização maior de testes e validações in situ, este projeto parte da proposta de uma solução de estudos de caso buscando aumentar a vida útil de fornos de fusão de vidro via simulações computacionais.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto é aumentar a vida útil de fornos de fusão de vidro, que na maioria dos casos tem relação direta com os refratários utilizados no revestimento das paredes dos fornos. A partir dos entendimentos técnicos e científicos na área de engenharia de Materiais, as análises do trabalho foram feitas com foco nos estudos térmicos e mecânicos que levam a danos e falhas do material refratário, além dos estudos de corrosão que combinados reduzem sua vida útil e induzem significativa perda de energia térmica.

Diante da inviabilidade de testes in situ, foram utilizadas ferramentas computacionais para tais análises. Logo, define-se como objetivos específicos:

- I. Desenvolver um modelo para estudo termomecânico dos blocos AZS via método dos elementos finitos (MEF), considerando os aspectos relacionados ao início dos danos.
- II. Por meio do modelo desenvolvido analisar o perfil térmico e mecânico de um bloco de AZS durante o aquecimento.
- III. Comparar o perfil de temperaturas e estado de tensões em um bloco de AZS durante o aquecimento considerando diferentes parâmetros, sendo eles:
 - a. imposição de refrigeração no furo;
 - b. histórico de aquecimento, com diferentes patamares e taxas iniciais; e
 - c. configuração da geometria do furo.
- IV. Análise da corrosão de composições semelhantes pertencentes ao ternário Alumina-Sílica-Zircônia via simulações termodinâmicas.
- V. Fomentar discussões e insights acerca da fratura de blocos de AZS durante o aquecimento de fornos de fusão de vidro.

3 JUSTIFICATIVA

Este trabalho busca atender a demanda de otimização de processos industriais no contexto atual, reduzindo-se custos e tempos de parada, aumentando-se produtividade e desempenho dos materiais. Para isso, apresenta-se a necessidade de maior entendimento sobre os fatores que contribuem para a fratura de blocos refratários eletrofundidos aplicados no revestimento de fornos da indústria de produção de vidro. Ainda, o desenvolvimento do trabalho busca destacar a análise termomecânica de refratários com a utilização das tecnologias de simulação computacional, campo em crescente avanço no qual este trabalho pretende contribuir.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Indústria de vidro

A presença do vidro no cotidiano da sociedade moderna é tão comum que muitas vezes não é dada a devida atenção para esse material tão versátil. O desenvolvimento deste material, embora não se tenha conhecimento exato de sua origem, é bastante remoto visto que artigos egípcios datados de aproximadamente 4000 anos a.C são os mais antigos atualmente descobertos. Alguns historiadores apontam os navegadores fenícios como os precursores da indústria do vidro, após improvisarem uma fogueira utilizando blocos de salitre e soda [10].

A França também já fabricava vidros desde a época dos romanos, contudo, só no final do século XVIII foi que a indústria prosperou e se tornou referência notável. Em meados daquele século, o rei francês Luís XIV reuniu alguns mestres vidreiros e montou a Companhia de Saint-Gobain, para que fossem feitos os espelhos do Palácio de Versalhes, uma das mais antigas empresas do mundo, hoje, uma companhia privada [10].

A indústria moderna do vidro emergiu com a Revolução Industrial e a mecanização dos processos. Em 1952, na Inglaterra, a Pilkington desenvolveu o processo para produção do vidro Float, conhecido também como cristal, que revolucionou a tecnologia dessa próspera indústria [10]. O advento da era da tecnologia criou diferentes novas possibilidades de aplicações de vidros. Com a evolução dos conceitos de química e física de materiais, assim como do avanço de novas tecnologias fez com que a indústria de vidro se tornasse cada vez mais diversificada e passasse não somente a suprir bens de consumo, mas também se desenvolvesse para aplicações com tecnologias mais avançadas. Um exemplo é o desenvolvimento de fibras óticas, a qual revolucionou a indústria de telecomunicações, expandindo radicalmente nossa capacidade de transmissão de dados através do mundo.

Juntamente com os avanços relacionados aos artigos e processos de fabricação do vidro, os refratários também tiveram uma considerável atenção. Até o final do século XIX, a argila refratária era o revestimento utilizado em fornos para a fusão do vidro e conforme progressos foram sendo realizados, uma melhor qualidade do material foi desenvolvida. No entanto, a vida útil deste refratário em contato com o vidro no forno era de apenas 8–12 meses [4].

No início do século XX, a sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e, em seguida, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), materiais prensados com ligantes para manter a geometria e sinterizados em altas temperaturas para criar fases de maior resistência, se apresentaram com melhor desempenho do que argila refratária e tijolos de sílica utilizados na época. Contudo, estes ainda não possuíam satisfatória resistência à corrosão em contato com uma escória ou vidro em altas temperaturas, além de apresentarem alta solubilidade de seus componentes em contato com o vidro [11].

4.1.1 Forno de fusão de vidro

O processo de produção do vidro é realizado em fornos a partir da mistura das matérias primas em temperaturas entre 1200°C e 1600°C , [3], em quatro etapas principais: a fusão da mistura vitrificável que passa do estado sólido (pó) ao estado líquido; o refino que garante a eliminação de compostos gasosos resultantes de reações químicas produzidas durante a fusão; a homogeneização química e física da banho de vidro e por fim o condicionamento que proporciona ao vidro uma temperatura compatível com o seu uso subsequente na fabricação de produtos.

Essas diferentes fases do processo de desenvolvimento podem ser realizadas simultaneamente, em diferentes partes do forno, no caso de fornos contínuos ou, sucessivamente, no caso de fornos de panela ou de “tanque”.

Dependendo do método de aquecimento, os fornos de fusão podem ser classificados em duas categorias principais: 1) fornos a chama utilizando combustíveis fósseis, nos quais a energia térmica é transmitida ao vidro por troca de calor entre as chamas e a superfície do banho de vidro e 2) fornos elétricos em que a energia térmica é produzida pelo efeito Joule na massa de vidro fundido. Um aquecedor elétrico de reserva é frequentemente instalado em fornos a chama, seja para aumentar temporariamente a produção do forno ou para melhorar a qualidade do vidro.

Existem diferentes tipos de fornos de fusão de vidro, dependendo de fatores como a quantidade de vidro a ser produzido, o tipo de produção e fatores logísticos e econômicos. Neste estudo o foco está em analisar o revestimento refratário com relação aos fatores termomecânicos de um tipo específico de forno de fusão de vidro com aquecimento tanto a chama quanto por meio de eletrodos.

Fornos a Chamas

A faixa de produção diária desses fornos é bem vasta, de 5 a 1000 t/dia [3]. São fornos de atuação em diferentes escalas, por exemplo, desde trabalhos manuais,

com área superficial de 8 m² em que a massa do revestimento refratário é de aproximadamente 50 t, até fornos float de grande capacidade com área superficial de 1.100 m² e a massa do revestimento refratário, incluindo os regeneradores, é de aproximadamente 8.000 t [3]. Os principais elementos de um forno de chama são:

- o tanque de derretimento;
- a bacia anterior;
- o sistema de aquecimento;
- o dispositivo para carregar a composição;
- possivelmente, um dispositivo de descontaminação de fumaça.

O tanque refratário, contendo o vidro fundido, Figura 1, possui dois compartimentos distintos: o tanque de fusão, no final do qual a composição é colocada no forno e onde ocorre a fusão, refino e homogeneização e a bacia dianteira, também chamada bacia de trabalho ou distribuidor.

Na maioria dos fornos, essas duas partes são completamente distintas e interligadas por um duto denominado "garganta", localizado no nível do fundo do tanque de fusão ou em um nível inferior. No caso do vidro plano (processo "float"), a separação entre as duas bacias é formada por um estreitamento denominado "cintura/pescoço". Essa bacia anterior, alimenta diretamente o banho de estanho na superfície em que o vidro é espalhado, dando à folha sua largura e espessura finais. O vidro resfria e solidifica gradualmente antes de passar pelo forno de recozimento.

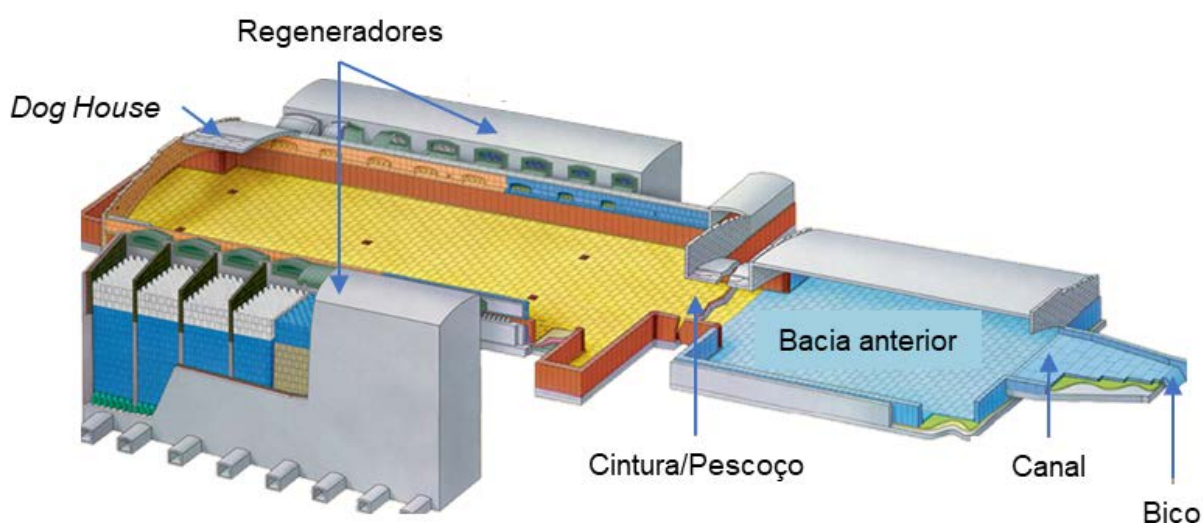


Figura 1 – Desenho esquemático de um forno tipo "float" com regenerador e queimadores laterais [12]

4.1.2 Refratários para fornos de fusão de vidro

Refratários são, por definição, materiais capazes de manter suas propriedades funcionais, físico-químicas, e mecânicas, mesmo quando submetidos a elevadas temperaturas, cerca de 1500°C [cone Orton no 15 ABNT]. Isto é, são materiais que devem ser química, física, dimensional e mecanicamente estáveis mesmo em altas temperaturas, apresentando também uma elevada resistência ao choque térmico, quando sujeitos a variações bruscas de temperatura, e se possível, de baixa condutividade térmica a fim de serem também bons isolantes térmicos para os equipamentos aos quais são aplicados.

De acordo com a definição podemos encontrar materiais refratários tanto metálicos quanto cerâmicos, contudo, o termo é popularizado de forma geral para materiais cerâmicos destinados a aplicações estruturais em diferentes indústrias de processos em elevada temperatura, tais como siderúrgicas, de fusão de vidro, produção de cimento, dentre outras.

As cerâmicas refratárias são projetadas e fabricadas para cada tipo de aplicação, havendo assim uma variedade de composições, formatos, tamanhos e instalações. São classificadas, portanto, quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, cromítico-magnesiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio entre outros. Também são divididos em duas categorias - refratários com formato (tijolos e fundidos) e refratários sem formato (monolíticos).

Em termos de propriedades, podem ser classificados de acordo com as propriedades físicas (densidade, resistência, porosidade, abrasão), térmicas (resistência ao choque térmico, condutividade térmica, calor específico, coeficiente de expansão, difusividade térmica, emissividade) e químicas (corrosão/erosão) [13].

No caso do processo de fabricação de vidros, Figura 2, os refratários que revestem o tanque de fusão estão em constante contato com o vidro líquido, estando sujeitos a diferentes solicitações, sejam elas térmicas devido a temperatura de fusão do vidro ou mecânicas, advindas das restrições, bem como das tensões térmicas. Também estão sujeitos a processos diversos de desgaste, tanto decorrente da corrosão química quanto pelo movimento convectivo do fluido, entre outros aspectos. Diante de todos estes fatores, o contato direto do revestimento refratário com o vidro líquido leva a penetração do fluido nos poros e defeitos do refratário, assim uma característica que se torna essencial para este tipo de aplicação é a baixa porosidade.

Sendo assim, refratários eletrofundidos são a melhor opção para serem utilizados [13], [14].

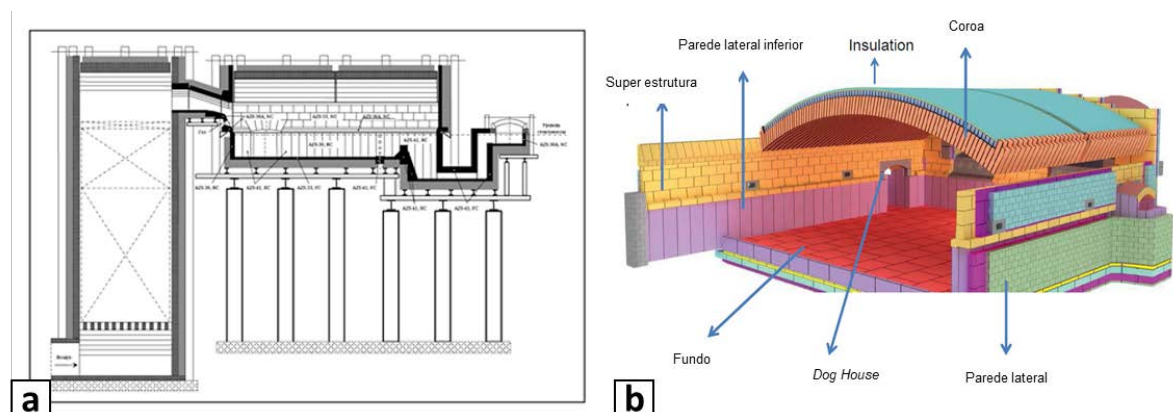


Figura 2 - a) Seção longitudinal de um forno de fusão de vidro com chama: ■ AZS; ■ outros refratários; ■ isolante térmico [9] e b) Partes do forno de fusão de vidro [15].

4.1.3 Desafios associados ao revestimento em fornos de fusão de vidro

São vários os desafios associados à produção do vidro em termos de engenharia de materiais. A produção de vidro assim como demais setores é um mercado altamente competitivo em que o fornecimento de produtos de alta qualidade ao menor custo é o objetivo. Os refratários podem ser um aspecto chave neste sentido. Revestimentos refratários são essenciais para a estabilidade funcional dos fornos, bem como também influenciam diretamente nas características do processo, na eficiência térmica e na qualidade do produto, por exemplo. Embora os refratários possam representar menos de 3% do custo total de instalação da estrutura do processo, eles podem representar mais de 97% da estrutura física e funcional do mesmo [16]. É vital que as estruturas refratárias apresentem desempenho cada vez melhor no que diz respeito à vida útil dos fornos. No entanto, as altas temperaturas envolvidas na fabricação de vidro tornam inevitavelmente o processo relativamente complexo, uma vez que as condições de trabalho se tornam difíceis de replicar experimentalmente. Tradicionalmente, isso tem limitado a engenharia de projeto por contar com a experiência do engenheiro de refratários, reduzindo assim o escopo para projetos radicalmente novos ou inovadores.

Atualmente frente às diversas discussões acerca do consumo energético e de recursos mundiais, os produtos refratários desempenham um papel essencial neste

contexto visto que uma das formas de minimizar a perda de calor é um isolamento térmico eficaz [17].

A seleção de refratários influencia significativamente o balanço de energia do processo de produção de vidro. Portanto, os refratários aplicados precisam resultar em avanços mensuráveis para aumentar a eficiência e a vida útil do forno. O isolamento de todos os elementos construídos tem uma influência crucial na perda de calor de um forno de vidro, por exemplo, na coroa do tanque. Perdas de calor de aproximadamente 1200 W/m² são o que há de mais comum atualmente nessa área. No projeto do forno, os conceitos de isolamento para a superestrutura AZS (alumina-zircônia-sílica) que reduzem a perda de calor para menos de 1000 W/m², prevalecem cada vez mais. Como o gradiente de temperatura nos tijolos AZS fundidos adjacentes é muito baixo, materiais de alta qualidade com relação à resistência à corrosão e comportamento de exsudação são essenciais para não gerar altas taxas de rejeição devido a defeitos no vidro associados ao refratário [17].

No que diz respeito a exsudação, diversos estudos vêm sendo conduzidos para um maior entendimento dos processos corrosivos do AZS em contato com o banho líquido de vidro em altas temperaturas por tempos prolongados [14–19]. Contudo ainda existem diversas questões sobre o processo de corrosão do refratário e não somente dos aspectos termomecânicos ao qual estes blocos estão envolvidos.

4.2 Sistema Al-Zr-Si (AZS)

Os refratários do sistema ternário Alumina-Zircônia-Sílica, com o acrônimo AZS, são amplamente utilizados na indústria de vidro, mais especificamente no revestimento de fornos de fusão. A seguir serão apresentados algumas propriedades e aspectos importantes desse material inclusive as necessárias para este projeto, a fim de se construir parte dos entendimentos gerais em termos de engenharia de materiais no problema.

4.2.1 Processo de fabricação

O processo de produção de refratários AZS fundidos, brevemente descrito, parte das matérias-primas, zircônia, sílica, alumina, óxido de sódio e outros aditivos. Após a seleção da formulação, as matérias primas são misturadas e fundidas em um forno a arco com eletrodos de grafite. Após fusão em temperaturas acima da temperatura *liquidus* da composição, cerca de 2000 °C, os blocos fundidos são

resfriados lentamente, a fim de evitar fraturas e defeitos devido a choque térmicos. A escolha da matéria-prima depende da disponibilidade, pureza e preço. O sódio é adicionado em pequenas quantidades, geralmente para baixar a temperatura de fusão de forma que menos energia seja necessária e a corrosão do forno a arco seja diminuída [24].

A formação da microestrutura durante a produção dos blocos fundidos de AZS pode ser ilustrada pelo diagrama de fases, Figura 3-a.

4.2.2 Composição Química

A resistência à corrosão e a tendência em formar defeitos/inclusões que são insolúveis no banho de vidro do sistema AZS são um dos principais fatores que levam a escolha deste sistema como aquele que estará em contato com o vidro líquido [25]. Isto por sua vez, tem grande influência da baixa porosidade (aproximadamente 2% [14]) e conseqüente maior resistência à penetração do líquido, mas também da quantidade de cada componente em sua composição [25]. Assim um importante fator na produção de blocos de AZS é o tipo, quantidade e qualidade das matérias primas utilizadas.

A caracterização de cerâmicas utilizadas na produção de blocos de AZS é um aspecto chave no entendimento do comportamento deste material em sua aplicação. A análise térmica diferencial (DTA) da composição mostra que a alumina presente é a α -alumina, a qual apresenta elevada estabilidade térmica desde a temperatura ambiente até 1500°C. Também pode ser notado que a alumina não apresenta transformações de fase na faixa de temperatura analisada.

Não somente suas características individuais bem como a interação de todos os componentes influenciam nas características e propriedades do refratário. Ao observar imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da α -alumina, pode-se notar uma certa irregularidade no formato e tamanho de grãos o que favorece para uma boa interação com as partículas de zircônia e sílica [26].

Diferentemente da alumina, a zircônia apresenta uma instabilidade térmica próximo de 1000 °C, como pode ser visto na análise de DTA [26]. Isto se deve a transformação de fase monoclinica para tetragonal, bem característica deste material. A zircônia possui estruturas cristalográficas polimórficas. Com base na temperatura a zircônia pode se apresentar em três fases distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica. À temperatura ambiente, a estrutura da zircônia é monoclinica e essa não mudará até

aproximadamente 1170 °C. Quando a temperatura aumenta de 1170 °C para 2370 °C, a estrutura da zircônia se altera para tetragonal, que é chamada de transição de fase m-t (martensítica). Quando a temperatura ultrapassa 2370 °C, a fase cúbica de zircônia é formada [20], [27]–[29].

Já para a sílica, a análise de DTA mostra uma mudança de declive em torno de 570 °C, relacionada a uma transformação de alpha para beta quartzo e uma transformação de tridimita em 800 °C [26]. Este comportamento é devido ao tamanho da partícula e área específica da sílica ativa. A sílica ativa é um produto amorfo; por isso este material será mais reativo. A morfologia da sílica ativa apresenta partículas com forma irregular, o que proporciona partículas finas (45 µm) entre as partículas de alumina e zircônia (150 µm) e um processo de reação mais adequado [26].

4.2.3 Morfologia

A resistência superior à corrosão dos blocos de AZS eletrofundidos é atribuída, principalmente às suas características microestruturais, incluindo o intertravamento de cristais de alumina e da matriz vítrea com os cristais dendríticos mais insolúveis de ZrO_2 . Embora a importância da microestrutura do AZS em relação à resistência à corrosão tenha sido percebida há várias décadas, análises microestruturais detalhadas ainda são necessárias [30].

A microestrutura deste material sofre mudanças durante o uso como revestimentos de fornos de fusão de vidro, havendo diferenças comparada a do material após a sua produção. A formação da microestrutura durante o processo de fabricação dos blocos de AZS pode ser acompanhada com o auxílio do diagrama de fases, Figura 3-a. Neste é possível notar os três componentes puros, ZrO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 , nos vértices do ternário e dois compostos intermediários, mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e zirconita ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). Cada região do ternário é referente a uma fase distinta, em que corundum cristaliza no campo primário do vértice rico em alumina, badeleíta no do vértice rico em zircônia, cristobalita no do vértice da sílica e mulita no campo entre cristobalita e corundum.

Uma micrografia típica de uma amostra de AZS comercial (46,7%wt Al_2O_3 , 40%wt ZrO_2 , 12%wt SiO_2 , 1%wt Na_2O e 0,3%wt outros) é mostrada na Figura 3-b. Conforme o caminho de cristalização ocorre primeiramente a formação de zircônia primaria até a linha eutética do sistema zircônia-corundum, em seguida na linha do eutético cristalizam-se zircônia e corundum até o ponto eutético dos campos de

zircônia-corundum-mulita. No ponto eutético espera-se que zircônia, corundum e mulita cristalizem na temperatura de 1726°C. Contudo, devido a presença do óxido de sódio, utilizado com o propósito da redução do ponto de fusão da composição, apenas as fases zircônia e corundum cristalizam e adicionalmente uma fase vítrea [31].

Na Figura 3-b, a badeleíta pode ser observada na micrografia como regiões brancas (1) tanto como cristais livres como partículas finas de ZrO_2 incorporadas na de alumina (2) e inclusões finas distribuídas na alumina e na matriz vítrea (3). O principal constituinte da fase vítrea da matriz é SiO_2 . Uma pequena quantidade de alumina também pode ser encontrada na fase vítrea de sílica [30], além disso, verifica-se que a fase vítrea exibe cristais semelhantes a agulhas orientadas aleatoriamente. A fase de alumina na microestrutura do AZS é identificada como grandes cristais tipo placas.

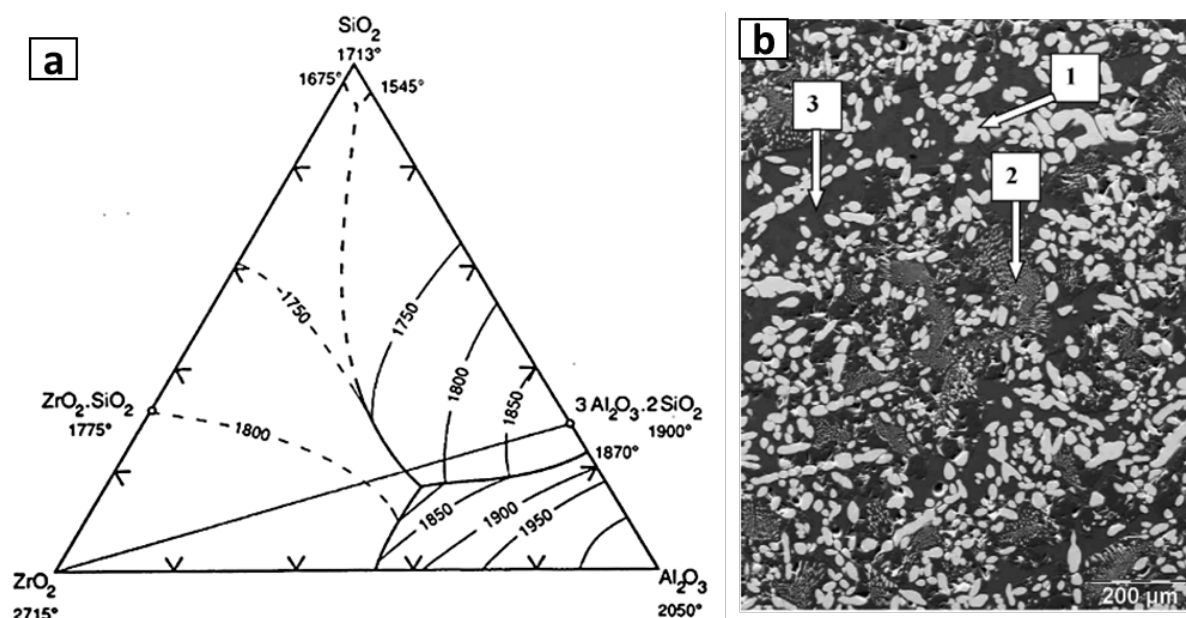


Figura 3 - a) Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 . [24] e b) micrografia típica de uma amostra de AZS em que as regiões são identificadas conforme 1) ZrO_2 primária, 2) Al_2O_3 - ZrO_2 e 3) matriz vítrea. Adaptado de [32].

4.3 Transferência de calor em cerâmicas

O processo de fusão de vidro ocorre em altas temperaturas e o entendimento a respeito da variação de energia térmica se torna importante tanto para o conhecimento e controle do processo como também na busca por novas tecnologias e avanços. No que diz respeito aos revestimentos refratários, em geral, estes estão intimamente associados à eficiência térmica dos processos e a busca por materiais

com melhor desempenho é contínua. Os refratários são materiais capazes de se manterem estáveis mecânica, física e quimicamente a altas temperaturas e por serem bons isolantes térmicos nestas condições frente a outros materiais, possuem como uma de suas principais aplicações o revestimento de equipamentos de alta temperatura. Contudo, cientistas e profissionais da área confrontam com problemas térmicos relacionados não apenas a aplicação desses materiais, mas também durante sua produção. Durante a fabricação do AZS, as tensões térmicas originadas do resfriamento do material fundido dependem dos mecanismos de transferência de calor e são fundamentais. Isto pois afetam diretamente o entendimento e a determinação das propriedades de um material cerâmico que está sujeito a diversas aplicações.

Incropera [33] define a transferência de calor (ou simplesmente calor) como a energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperaturas no espaço, i.e., quando houver um gradiente de temperaturas entre meios haverá necessariamente transferência de calor. Existem diferentes modos de transferência de calor, sendo eles condução, convecção e radiação, Figura 4. A condução de modo geral, ocorre quando existe uma diferença de temperatura em um meio gasoso, sólido ou líquido. Já a convecção está relacionada a transferência de calor que ocorre entre uma superfície e um fluido em movimento que estão em temperaturas distintas. Por fim, o terceiro mecanismo é a radiação térmica o qual está associado a ondas eletromagnéticas (ou fótons) emitidas pelos corpos quando em temperaturas acima do zero absoluto.

A seguir esses modos serão descritos com maior profundidade com relação aos princípios físicos e equacionamentos nas quais se fundamentam.

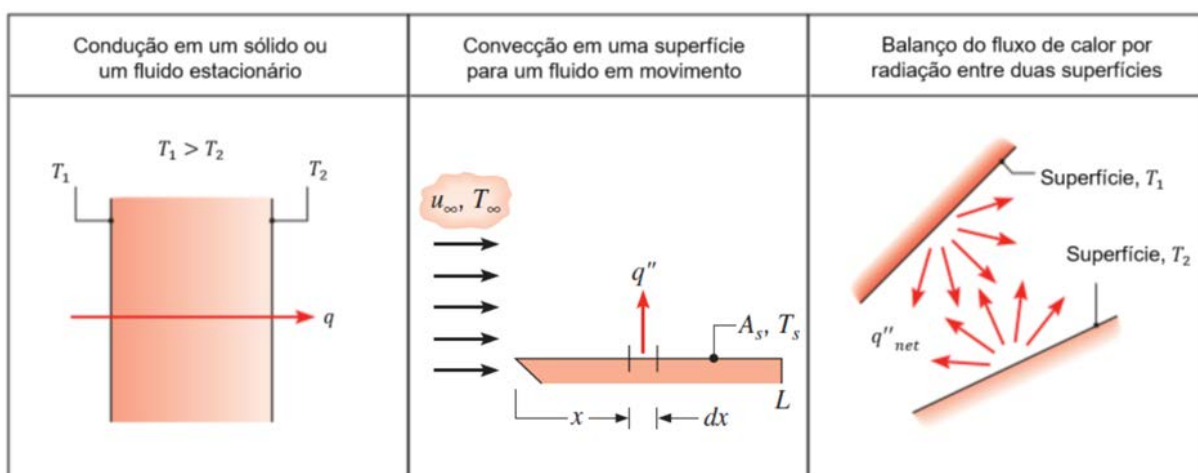


Figura 4 - Modos típicos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. Adaptado de [33].

4.3.1 Condução

A transferência de energia das partículas mais energéticas de um material para as adjacentes menos energéticas por meio da interação entre elas é caracterizada como condução e pode ocorrer em todos os estados da matéria, sólidos, líquidos e gases. Em líquidos e gases, a condução acontece pelas colisões e difusão das moléculas em seus movimentos aleatórios. Já nos sólidos é devido ao transporte da energia vibracional da rede ou aos elétrons livres no caso dos materiais metálicos.

Os processos de transferência de calor são quantificados em termos de variação de quantidade de energia em função do tempo, isto é, suas taxas. A taxa de condução de calor através do meio depende de vários aspectos como sua geometria, espessura, tipo de material e do gradiente térmico entre as faces.

Na condução, o fluxo de calor pode ser relacionado com o gradiente de temperatura a partir da Lei de Fourier, i.e.

$$\mathbf{q} = - \mathbf{K} \text{grad}(T) \quad (1)$$

O fluxo de calor, \mathbf{q} , é proporcional ao gradiente de temperatura $\text{grad}(T)$ e o parâmetro \mathbf{K} é o tensor de condutividade térmica.

4.3.2 Convecção

O segundo modo de transferência de calor aqui apresentado, a convecção, abrange dois mecanismos, a transferência de energia devido ao movimento molecular (difusão) e através do movimento global, ou macroscópico do fluido. Isto é, efeitos combinados de condução e de movimento do fluido [33], [34]. Se não houver qualquer movimento do fluido a transferência de calor entre a superfície sólida e o próprio fluido é dada por pura condução na interface (camada adjacente), caso contrário, se o fluido estiver em movimento, maior será a transferência de calor entre os meios [34].

Se o fluido tem como força motriz de seu movimento meios externos, como por exemplo um ventilador ou vento, a convecção é dita forçada. Caso contrário, se o escoamento do fluido é devido a forças de empuxo originadas a partir de diferenças de densidades, devido a variação de temperatura no fluido, então a convecção é chamada de natural (ou livre).

Considerando as condições da Figura 4, um escoamento com velocidade u_∞ e temperatura T_∞ sobre uma superfície de área A_s e temperatura uniforme T_s , se existir um gradiente de temperatura entre as superfícies, isto é, $T_s \neq T_\infty$, então ocorrerá uma transferência de calor, que pode ser definida pela taxa total de transferência de calor q , obtida a partir da integração do fluxo local, q'' , considerando toda a superfície, A_s , ou seja,

$$q = \int_{A_s} q'' dA_s \quad (2)$$

O fluxo de calor convectivo, q por convecção pode ser descrito pela lei de resfriamento de Newton, i.e.

$$q = h(T_s - T_\infty) \quad (3)$$

sendo que q é o fluxo de calor é dado em $[W.m^{-2}]$ e é proporcional a diferença de temperatura entre a superfície e o escoamento, T_s e T_∞ [K], respectivamente. O parâmetro h é denominado coeficiente de transferência de calor por convecção, dado em $[W.m^{-2}.K^{-1}]$, e depende das condições da camada limite e conseqüentemente da geometria da superfície, escoamento, e de aspectos do transporte do fluido [33].

Definindo o coeficiente de convecção médio da superfície, \bar{h} , e substituindo a equação (3) na equação (2) tem-se finalmente, a taxa total de transferência de calor por convecção, conforme a equação:

$$q = \bar{h}A_s(T_s - T_\infty) \quad (4)$$

4.3.3 Radiação

A radiação pode ser definida como a energia emitida por todo corpo a uma temperatura não nula, isto é, acima de zero absoluto, sob a forma de ondas eletromagnéticas (ou fótons) devido a mudanças nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas da matéria. Diferentemente dos outros dois modos de

transferências de calor, condução e convecção, a radiação não requer a presença de um meio interveniente, e pode ocorrer no vácuo ou em um meio material.

A taxa máxima de radiação, E_n , que pode ser emitida a partir de uma superfície a uma temperatura T_s é dada a seguir pela lei de Stefan-Boltzmann.

$$E_n = \sigma T_s^4 \quad (5)$$

onde $\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ [W.m}^{-2}\text{.K}^{-4}\text{]}$ é a constante de Stefan-Boltzmann [34]. A superfície que emite radiação a essa taxa máxima é chamada de ideal ou corpo negro. A radiação emitida pelas superfícies reais é inferior a emitida por um corpo negro a mesma temperatura e dada por:

$$E_r = \varepsilon \sigma T_s^4 \quad (6)$$

em que ε é a emissividade da superfície e seu valor está na faixa $0 \leq \varepsilon \leq 1$ e representa a medida da eficiência que uma superfície emite energia em relação ao corpo negro [33], [34].

Se uma superfície de emissividade ε e área superficial A_s a uma temperatura T_s é totalmente envolvida por uma superfície muito maior a uma temperatura T_∞ , separadas por um gás que não intervém na radiação, então a taxa de transferência de calor por radiação é:

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma A_s (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (7)$$

As superfícies podem transferir simultaneamente, calor tanto por radiação quanto convecção e condução. Assim a taxa de transferência de calor total é equivalente combinação de todos os três mecanismos.

4.3.4 Densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica

Massa específica e densidade

A massa específica ou densidade de um material é definida como a relação entre sua massa e o volume específico, conforme a equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (8)$$

em que ρ é a massa específica dada em $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$, m é a massa em $[\text{kg}]$ e V o volume em $[\text{m}^3]$.

A massa específica de um material não é necessariamente igual à densidade de um corpo formado totalmente dessa substância. Estas duas se diferem quando o corpo não é maciço, isto é, se o corpo possui em seu interior espaços vazios, ele ocupa um volume bem maior. Assim, ao se referir a cerâmicas, o entendimento das relações entre densidade e porosidade são de grande importância, visto que os poros, tanto fechados quanto abertos, terão influência significativa nesta propriedade.

Existem diferentes técnicas de medir a densidade em corpos cerâmicos, sendo a densidade aparente a medida mais comum, obtida pelo método de Arquimedes. O procedimento consiste em determinar, por meio da pesagem, a densidade e porosidade das amostras [35].

Condutividade térmica e Calor específico

As propriedades térmicas estão associadas a resposta do material quando o calor é fornecido a um corpo seja sólido, líquido ou gasoso. Essa resposta pode ser interpretada como um aumento de temperatura, uma transição de fase, uma variação de comprimento ou volume, o início de uma reação química ou a mudança de alguma outra quantidade física ou química do material [36].

Existem duas propriedades termofísicas principais associadas à transferência de calor nos materiais, sendo elas a capacidade de um material de armazenar e de transferir calor por condução. Se uma quantidade específica de calor dq é fornecida a uma amostra de massa m isolada termicamente, a relação entre o calor e o aumento da temperatura dT é dada por:

$$dq = mc_p dT \quad (9)$$

em que c_p é o calor específico a pressão constante, em $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$. Se dois volumes iguais de materiais distintos são comparados entre si, a capacidade de armazenar calor é descrita pelo produto da densidade e do calor específico, c_p [36]. Este produto é usado se os processos simultâneos de condução e armazenamento de calor forem

investigados por meio da equação de condução de calor transiente. Em muitos casos, a densidade de um material ou a massa de uma amostra é bem conhecida ou pode ser facilmente determinada com certa precisão e, portanto, o problema se reduz à determinação da capacidade térmica específica. Para gases e alguns líquidos, é feita uma distinção entre a capacidade de calor específico em pressão constante c_p e em volume constante c_v . Isso se deve ao trabalho necessário para a expansão térmica do gás ou líquido. Para sólidos, esta contribuição é muito pequena em comparação com a incerteza de medição e pode ser desprezada.

A condutividade térmica, k , é a propriedade do material associada à condução de calor. Experimentalmente, para determinação de condutividade térmica, a diferença de temperatura ΔT entre duas superfícies opostas de uma amostra com uma separação de Δx é medida. O quociente de distância e condutividade térmica é a resistência térmica R_{th} .

A condutividade térmica efetiva de um material também é associada a soma das condutividades relacionadas a cada mecanismo de transferência de calor, i.e.

$$k_{ef} = k_{conv} + k_{cond} + k_{rad} \quad (10)$$

A contribuição da radiação se torna cada vez maior com o aumento da temperatura, enquanto os demais mecanismos possuem contribuições mais significativas em temperaturas menores.

Difusividade térmica

A difusividade térmica α é dada como a razão entre a condutividade térmica e o produto da densidade e calor específico. Em termos físicos está associada à velocidade de propagação do calor, conforme:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (11)$$

onde k é a condutividade térmica dada em $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$, ρ é a densidade em $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ e c_p é o calor específico $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$. A difusividade térmica é dada, portanto, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Uma outra propriedade térmica é a efusividade térmica, e [$\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$]. A efusividade térmica é uma medida da capacidade de um material de trocar calor com o ambiente (impedância térmica) e é expressada por:

$$e = \sqrt{k\rho c_p} \quad (12)$$

Conhecendo a difusividade e efusividade térmica, outras propriedades complementares, como k e c_p podem ser calculadas. Com base nas leis fundamentais de condução e armazenamento de calor, é possível medir essas propriedades termofísicas de três formas distintas. A primeira é a abordagem em regime permanente para determinar a condutividade térmica, as condições de estado estacionário significam que a temperatura em cada ponto da amostra não varia em função do tempo. A determinação da condutividade térmica é baseada na medida de um fluxo de calor e um gradiente de temperatura entre superfícies opostas de uma amostra. Se a capacidade de calor específica, c_p , é a propriedade de interesse, um método calorimétrico baseado na equação (9) é usado. Nesse caso, o calor é fornecido a uma amostra isolada termicamente do ambiente e a mudança da temperatura (média) da amostra é aferida. A terceira abordagem é a determinação simultânea de ambas as propriedades por uma técnica transiente, para isso várias soluções da equação de condução de calor transiente com base em geometrias unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais foram derivadas. O principal problema experimental para todos os métodos de determinação das propriedades térmicas é que não existem condutores térmicos ou isolantes ideais, portanto, instrumentos para a determinação de propriedades térmicas são frequentemente otimizados ou restritos para uma classe específica de materiais ou faixa de temperatura [36].

4.3.5 Expansão térmica

O conhecimento preciso dos coeficientes de expansão térmica em temperaturas elevadas é crítico para o processamento de materiais e a previsão de tensões térmicas para projetos mecânicos [37]. A expansão térmica é a mudança do comprimento de uma amostra ΔL em função da mudança de temperatura ΔT . Este

comportamento é descrito pelo coeficiente de expansão térmica linear (CTE), α_L , que é dado em função da temperatura $\alpha = \alpha(T)$, i.e.

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (13)$$

O comprimento de referência L_0 da amostra é geralmente dado a uma temperatura de 0 ou 20°C. Em sólidos anisotrópicos cristalinos, o coeficiente de expansão térmica é dependente da direção e pode ter até seis contribuições distintas [36].

A mudança do volume de um corpo em função da temperatura, ou dilatação térmica, é descrita pelo coeficiente de expansão térmica volumétrico, dado por:

$$\alpha_V = \beta = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (14)$$

Normalmente os coeficientes lineares de expansão são mais amplamente relatados do que os coeficientes volumétricos, visto que a medida das variações lineares na dimensão do corpo de prova é mais simples. Para substâncias isotrópicas, o coeficiente de expansão volumétrico pode ser aproximado por $\beta \approx 3\alpha_L$ [38].

A expansão térmica, em termos atômicos, reflete um aumento na distância média entre átomos, comportamento que pode ser melhor entendido a partir da curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico do material. A expansão térmica ocorre, portanto, devido a assimetria no poço de energia potencial. Se a curva para a energia potencial fosse simétrica, não haveria qualquer variação resultante na separação interatômica e, conseqüentemente, não haveria expansão térmica [39].

As cerâmicas são materiais muito susceptíveis à fratura resultante das tensões internas devido a mudanças bruscas de temperatura, ou seja, tensões térmicas. Estas são mais intensas durante o resfriamento, uma vez que surgem tensões de tração na superfície da peça. Essas tensões térmicas advindas de choques térmicos são função das propriedades térmicas e mecânicas (coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, módulo de elasticidade e resistência à fratura). Assim, o conhecimento das relações entre essas propriedades e parâmetros do estado térmico

e mecânico em que o material ou produto se encontra são aspectos fundamentais para a pesquisa e desenvolvimento de melhorias na área, desde alterações nas características térmicas e/ou mecânicas da cerâmica bem como entendimento da variação máxima de temperatura permissível sem que ocorra a fratura, muito associado a curvas de aquecimento/resfriamento tanto no processo de fabricação como também em uso.

Logo, o estudo do campo de tensão e possíveis falhas nos materiais são fundamentais e para isso o entendimento da mecânica da fratura em cerâmicas.

4.4 Tensões originadas pela variação de temperatura

Em materiais cerâmicos, a resistência mecânica é um fator que limita seu desempenho em diversas aplicações e um entendimento detalhado da resposta desses materiais quando submetidos a estados de tensão e conseqüentemente dos processos de fratura é um aspecto fundamental [40].

Até aqui foram apresentados os principais aspectos do problema em termos térmicos, contudo esses conceitos passam a se relacionar com os princípios mecânicos, havendo uma forte influência por exemplo das tensões térmicas na mecânica da fratura dos materiais cerâmicos. Se considerarmos um material homogêneo e isotrópico sendo aquecido ou resfriado de maneira uniforme, isto é, sem a imposição de gradientes de temperatura, e sem condições de restrição mecânica, ou seja, livre, durante o processo de expansão ou contração o material não estará sujeito a tensões devido a restrições mecânicas ou de origem térmica. No entanto, caso haja alguma condição de restrição do movimento, por exemplo, engaste ou suportes rígidos nas extremidades, serão induzidas tensões devido à expansão térmica.

O estado de tensões em um ponto material do sólido pode ser descrito a partir da Lei de Hooke generalizada:

$$\sigma = C: \varepsilon^e \tag{15}$$

em que σ é o tensor de tensões, C : representa o tensor constitutivo do material e ε^e o tensor de deformações elásticas, nesse caso, consideradas infinitesimais. Para um material isotrópico a equação (15) pode ser deduzida como:

$$\sigma = \lambda \text{tr}(\varepsilon^e) \mathbf{I} + 2\mu \varepsilon^e \quad (16)$$

Sendo \mathbf{I} o tensor identidade, tr a função traço, λ e μ constantes elásticas do material (parâmetros de Lamé), as quais são descritas em função do módulo de Young, E , do módulo de Rigidez, G , e do coeficiente de Poisson, ν , como:

$$\mu = G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (17)$$

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (18)$$

As deformações elásticas ε^e podem ser obtidas a partir das deformações totais subtraídas das deformações originadas da expansão/contração do material devidos variações de temperatura, isto é:

$$\varepsilon^e = \varepsilon - \varepsilon^t \quad (19)$$

Considerando o material como isotrópico, os coeficientes de expansão térmica são iguais em todas as direções, e, portanto o tensor de deformações térmicas pode ser descrito como:

$$\varepsilon^t = \alpha \Delta T \mathbf{I} \quad (20)$$

Substituindo (20) e (19) na equação (16), obtém-se, por fim, a equação constitutiva:

$$\sigma = \mathbf{C} : (\varepsilon - \alpha \Delta T \mathbf{I}) \quad (21)$$

Assim, a previsão das tensões em um ponto material requer os parâmetros elásticos do material e o coeficiente de expansão térmica.

4.3.6 Módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson

O comportamento mecânico dos materiais está intimamente relacionado a resposta que estes apresentam quando sujeitos a cargas ou estados de tensão distintos. O entendimento das propriedades mecânicas é fundamental em projetos de engenharia.

Supõem-se que todos os materiais considerados são homogêneos e isotrópicos, ou seja, suas propriedades mecânicas serão consideradas independentes da direção e posição.

Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade ou Módulo de Young (E), é uma propriedade intrínseca dos materiais, associado às ligações químicas entre os átomos de um sólido, ou seja, a força de ligação entre os átomos. Quanto maior a energia de ligação entre os átomos de um material, maior será seu módulo de elasticidade. A deformação elástica está associada ao alongamento, mas não à quebra, das ligações químicas entre os átomos de um sólido. Se uma tensão externa é aplicada a um material, a distância entre os átomos muda em uma pequena quantidade, essas mudanças em termos macroscópicos, são chamadas de deformações elásticas.

Se os átomos de um sólido estivessem muito distantes, não haveria forças entre eles, conforme a distância x entre os átomos diminui, eles começam a se atrair de acordo com o tipo de ligação do material. Uma força repulsiva também atua associada à resistência à sobreposição das camadas de elétrons dos dois átomos. Essa força repulsiva é menor que a força atrativa em distâncias relativamente grandes, mas aumenta mais rapidamente, tornando-se superior para distâncias curtas. A força total é, portanto, atrativa em médias distâncias, repulsiva em curtas distâncias e zero em uma determinada distância a_0 , que é a distância atômica de equilíbrio. Este também é o ponto de energia potencial mínima, E_0 na Figura 5. Deformações elásticas de interesse de engenharia geralmente representam apenas uma pequena perturbação sobre r_0 , normalmente menos de 1% de deformação [41].

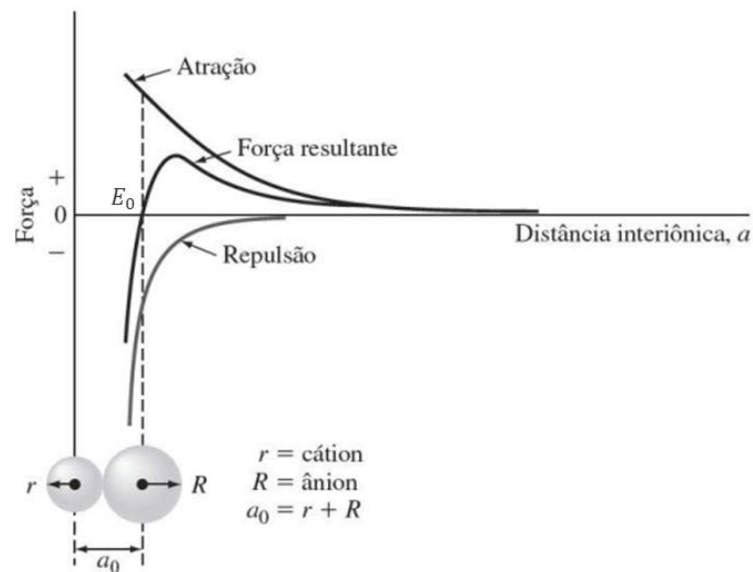


Figura 5 - Dependência das forças repulsivas, atrativas e resultante em relação à separação interatômica para dois átomos isolados. Adaptado de [39]

Como o módulo de elasticidade está relacionado as ligações atômicas, também é proporcional a inclinação da curva força interatômica-separação interatômica na posição do espaçamento de equilíbrio, ou seja:

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0} \quad (22)$$

Os materiais cerâmicos de forma geral possuem elevados valores de módulos de elasticidade, assim como os metais. Para os polímeros, contudo, os valores são bem menores. Estas variações são devido ao fato desses materiais apresentarem diferentes tipos de ligações atômicas. Além disso, o módulo de elasticidade possui uma relação inversa com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura do material, menor o módulo de elasticidade, caso não ocorra mudanças microestruturais no material.

Um material que obedece à Lei de Hooke é chamado Hookeano. Tal material é elástico de acordo com a descrição da elasticidade, resposta imediata e recuperação total, e é linear em sua relação entre tensão e deformação (ou equivalentemente, força e deformação). Portanto, um material Hookeano é linear elástico.

Coeficiente de Poisson

Conforme apresentado, quando um material é carregado axialmente a tensão e a deformação específicas resultantes satisfazem a lei de Hooke, desde que o limite de elasticidade do material não seja excedido. Supondo que a direção da força P seja a do eixo x , tem-se, portanto, σ_x , como ilustrado na Figura 6, e uma ϵ_x resultante.

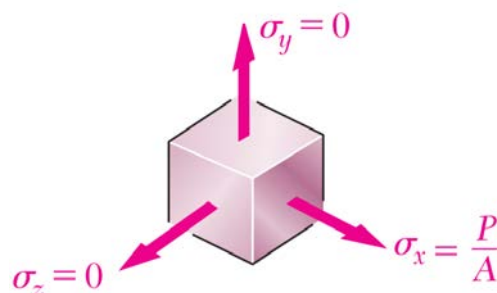


Figura 6 - Esquema de carregamento na direção x [42].

As tensões normais nas faces, respectivamente, perpendiculares aos eixos y e z são iguais a zero: $\sigma_y = \sigma_z = 0$. Uma deformação em uma direção axial, contudo, também contribuirá com uma deformação nas outras direções, laterais, mesmo as tensões sendo nulas nesses eixos. Um parâmetro importante em materiais é o seu coeficiente de Poisson, ν , definido como a razão entre as deformações lateral e axial.

$$\nu = -\frac{\epsilon_{lateral}}{\epsilon_{axial}} \quad (23)$$

Logo

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} \quad (24)$$

4.3.7 Critérios de resistência para materiais frágeis

Segundo [42] os materiais frágeis são caracterizados pelo fato de que, quando submetidos a ensaio de tração, eles falham de forma catastrófica, com fratura sem nenhum escoamento prévio. Quando um elemento estrutural de um material frágil está sob um estado de tensão de tração uniaxial, o valor da tensão normal que o faz falhar é igual ao limite de resistência σ_L desse material obtido no ensaio de tração, uma vez que o corpo de prova do ensaio e o elemento ou componente investigado estão sob o mesmo estado de tensão. Porém em um estado plano de tensão, determina-se

primeiro as tensões principais σ_a e σ_b , Figura 7, em um dado ponto, e usar um dos critérios de fratura para determinar se alguma região falhou.

Critério da tensão normal máxima

Este critério define que a falha ocorre quando a tensão normal máxima em um ponto material atinge o limite de resistência σ_L do material obtido em ensaio de tração de um corpo de prova do mesmo material.

Este critério pode ser expresso graficamente conforme mostra a Figura 7. Se os valores σ_1 e σ_2 das tensões principais estiverem na área quadrada mostrada na figura, não ocorre a fratura, caso contrário o elemento falhará

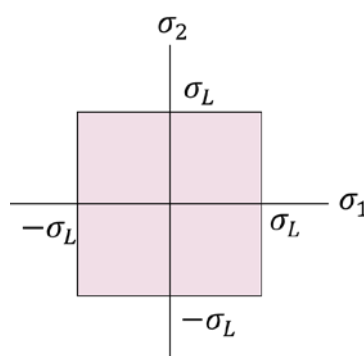


Figura 7 - Esquema de tensões em um elemento [42].

O critério da tensão normal máxima também conhecido como critério de Coulomb, entretanto possui uma limitação importante pois se baseia na hipótese de que o limite de resistência do material é o mesmo em tração e em compressão [42]. Na prática isso não ocorre devido a presença de defeitos no material, como trincas microscópicas ou cavidades, que afetam de forma considerável a resistência de materiais a tração, e não afetam em compressão pura, visto que estes defeitos tendem a ser “fechados” sob compressão.

Critério de Mohr Coulomb

Este critério pode ser utilizado para prever o efeito de um dado estado plano de tensão em um material frágil quando se tem disponível resultados de diferentes tipos de solicitações. Considerando, por exemplo, que para um determinado material foram realizados ensaios tanto de tração quanto de compressão e que foram determinados então os valores do limite de resistência em ambos, σ_{LT} e σ_{LC} respectivamente, o estado de tensão correspondente à ruptura do corpo de prova no ensaio de tração pode ser representado em um diagrama do círculo de Mohr pelo círculo que intercepta o eixo horizontal em O e σ_{LT} , Figura 8-a. Analogamente no caso da compressão o

estado de tensão correspondente a ruptura pode ser representado pelo círculo que intercepta o eixo horizontal em O e σ_{LC} . Desta forma um estado de tensão representado por um círculo contido inteiramente dentro dos limites será, portanto, um estado de tensão seguro.

Representando o ponto de coordenadas σ_1 e σ_2 , Figura 8-b, o estado de tensão será seguro desde que o ponto esteja inserido dentro de um dos quadrados representados na figura.

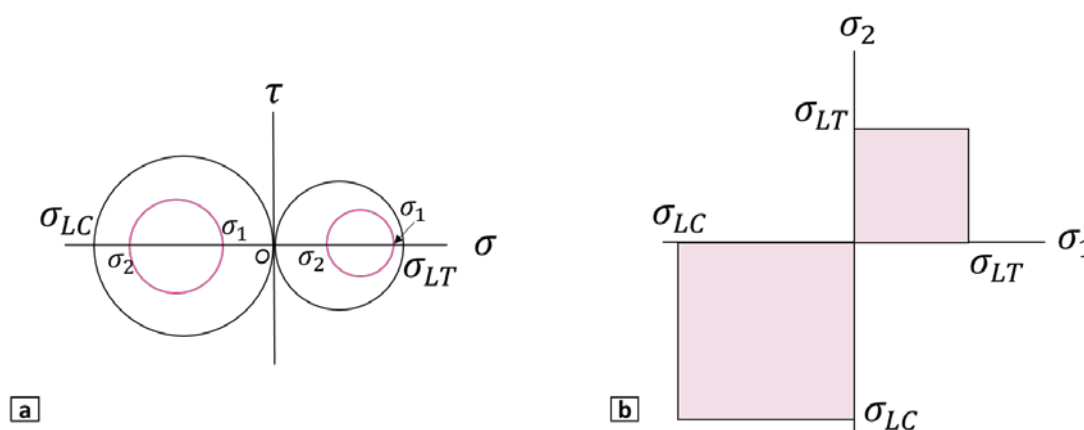


Figura 8 - Representação do estado de tensões para o critério de Mohr. Adaptado de [42].

É importante ressaltar que para determinar se um componente estrutural fratura sob um dado carregamento, o estado de tensão deve ser calculado em todos os pontos deste componente. Contudo com base nas teorias de concentração de tensão, é possível uma análise direcionada a pontos críticos do projeto.

4.3.8 Módulo de ruptura em cerâmicas

Materiais frágeis são caracterizados pelo fato de que a ruptura ocorre sem deformações prévias notáveis, isto é, a falha ocorre de forma abrupta em termos macroscópicos. Para os materiais frágeis, não há diferença entre o limite de resistência e a resistência à ruptura.

Devido a fragilidade, é necessário um cuidado especial na medição da resistência da cerâmica. Os ensaios de tração raramente são usados devido à dificuldade de se produzir amostras com seções reduzidas e, principalmente, devido à problemas de fixação do corpo de prova para tração, isto pois qualquer desalinhamento do mesmo no equipamento de medição causaria tensões de flexão além da tensão aplicada levando a fratura prematura do corpo de prova. Diante disso,

geralmente a medida da resistência de materiais cerâmicos é feita com ensaios de flexão de três ou quatro pontos [41], [43].

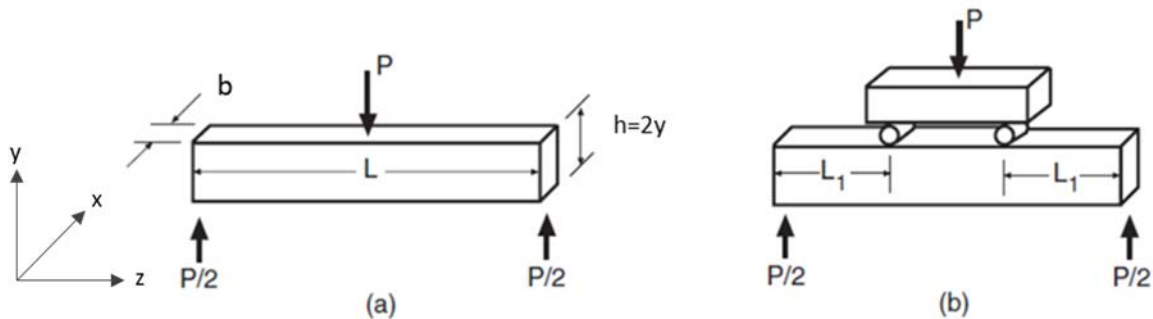


Figura 9 - Configuração de carregamento para a) flexão a três pontos e b) flexão a quatro pontos. Adaptado de [41].

Os ensaios de flexão são mais significativos para materiais frágeis que têm comportamento linear de tensão-deformação até o ponto de fratura. A tensão de fratura pode ser estimada a partir da carga em que ocorre a fratura.

$$\sigma_{zz} = \frac{M_y y}{I_{xx}} \quad (25)$$

em que M_y é o momento fletor, I_{xx} o momento de inércia e y é a distância até a linha neutra conforme a Figura 9. Para uma seção transversal retangular, a tensão normal para um corpo de prova sob flexão de três pontos de uma viga de comprimento L devido a uma força P no centro, é dada por:

$$\sigma_{fb} = \frac{3L}{2bh^2} P_f \quad (26)$$

onde P_f é a força registrada no momento de ruptura do corpo de prova e σ_{fb} é a tensão de ruptura calculada.

É importante observar que os materiais frágeis geralmente apresentam tensões de fratura sob compressão muito superiores aquelas sob tração.

4.5 Corrosão do AZS

Por fim, uma vez apresentados os conceitos introdutórios térmicos e mecânicos, o terceiro pilar no problema em questão é o entendimento do processo de corrosão em refratários que tem um efeito sinérgico na termomecânica, pois altera as propriedades físico-químicas do material, também responsável na redução da vida útil dos blocos de AZS na operação dos fornos de vidro, quando em contato com o banho.

A composição química do vidro pode variar muito, sendo as principais matérias primas a soda (Na_2O), cal (CaO), e sílica (SiO_2). Para a produção comercial, alguns pré-requisitos do vidro são por exemplo: ser derretido e refinado abaixo de $1550\text{ }^\circ\text{C}$, e a viscosidade na temperatura de fusão deve estar na faixa de 5-10 Pa.s, o aumento da viscosidade durante o resfriamento deve ser tal que o vidro possa ser trabalhado para a produção de artefatos e o vidro não deve recristalizar-se durante o resfriamento [44].

Os blocos AZS podem ter uma segregação da composição química devido à diferença de densidades das diferentes fases presentes e respectivas temperaturas de solidificação durante o processo de fabricação. Por exemplo, a ZrO_2 tem a densidade mais alta, e solidifica-se primeiro; por consequência, tende a fixar-se na base do bloco. Além disso, pode haver também um gradiente no tamanho dos grãos e porosidade [44]

O conhecimento do mecanismo de corrosão é muito importante não só do ponto de vista da vida útil do revestimento refratário como também para controle dos defeitos no vidro, ou seja, de inclusões. O desgaste dos refratários no forno de fusão de vidro é um fenômeno complexo, e é uma combinação de processos químicos e físicos, e de forma simultânea. Por exemplo, a penetração do vidro nos poros do refratário é um processo físico, mas agrava a corrosão química porque há mais área superficial disponível para reação química entre o agente corrosivo e o revestimento. Analogamente, a corrosão química desacopla o grão na microestrutura e o fluxo de movimento do vidro leva a erosão, o que agrava o desgaste.

A penetração do vidro fundido é um processo físico e é regido pela lei de Poiseulli:

$$l^2 = t \left[\frac{r \sigma \cos \theta}{2 \eta} \right]$$

(27)

onde l corresponde a profundidade de penetração no tempo t , r é o raio capilar ou de poros, σ a tensão de superfície do vidro fundido, η a viscosidade do vidro fundido, e θ o ângulo de contato entre o vidro e refratário. A equação (27) indica que a penetração do vidro fundido no interior do refratário pode ser suprimida aumentando a viscosidade e diminuindo a tensão superficial do vidro líquido. À medida que o vidro fundido penetra no interior do refratário e vai da face quente a face fria, a viscosidade do vidro aumenta, o que dificulta uma maior penetração. Quanto maior for o gradiente de temperatura através da parede, menor será a penetração do vidro fundido. A viscosidade é também uma medida importante da taxa de transporte de massa difusiva do vidro ao longo do bloco refratário, conforme a equação de Stokes-Einstein, usada para o modelamento matemático da difusão de partículas esféricas através de um líquido com baixo número de Reynolds:

$$D = \frac{k T}{6 \Pi \eta r} \quad (28)$$

em que r é raio da partícula esférica, k a é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta.

A equação (28) indica que se a viscosidade do vidro mudar devido à dissolução do sólido, a constante de difusão também se altera. A corrosão do refratário é favorecida se a dissolução do sólido no banho diminuir a viscosidade do vidro [44]

A taxa de corrosão é função de muitas variáveis que incluem a temperatura, composição do refratário, composição, densidade, viscosidade, difusividade e o grau de turbulência do vidro e da interface entre vidro e refratário. Em relação a temperatura, a dissolução do refratário no banho é controlada pela difusão, e a constante de difusão D está relacionada com a temperatura pela equação de Arrhenius:

$$D = A \exp \left(\frac{\Delta E}{R T} \right) \quad (29)$$

onde A , ΔE , R , e T são o fator de frequência de difusão, a energia de ativação, a constante universal dos gases e temperatura, respectivamente.

A temperatura na interface entre o vidro líquido e o refratário tem um papel importante na corrosão do mesmo. A Figura 10 mostra o efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão de uma composição de AZS em vidro. A diferença de temperatura de vidro em diferentes áreas de tanque, e conseqüente diferença de viscosidade, estabelece efeitos de movimento corrente convectiva no banho, que aumenta a taxa de corrosão.

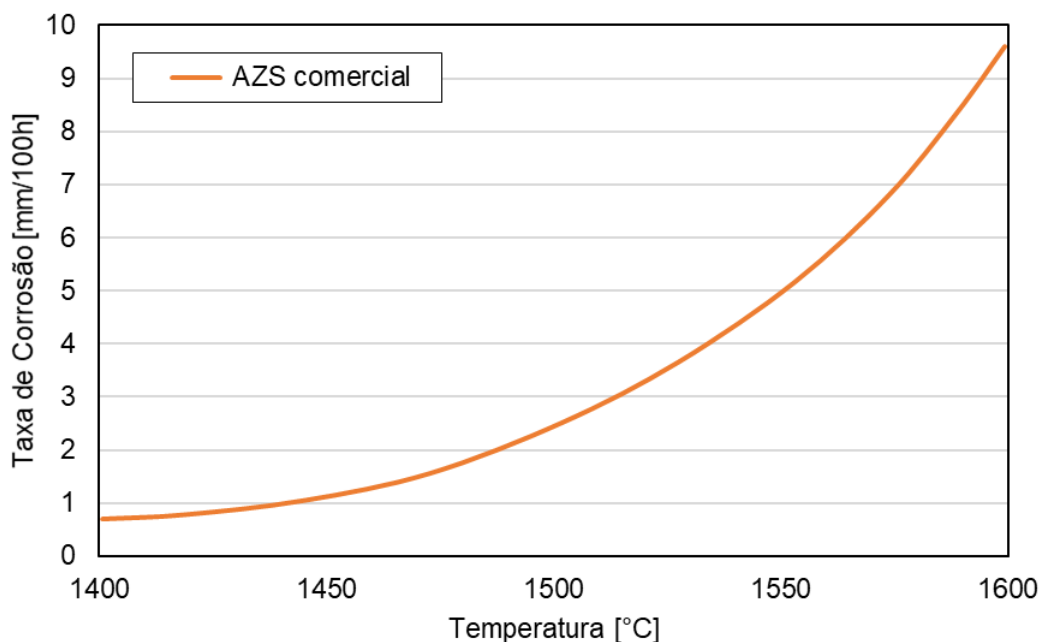


Figura 10 – Efeito da temperatura na taxa de corrosão do refratário AZS. Adaptado de [44]

4.6 Simulação via método dos elementos finitos

Em geral, na engenharia muitos fenômenos físicos podem ser descritos em termos de equações diferenciais parciais e para resolver essas equações por métodos analíticos clássicos se torna uma tarefa altamente complexa. O método dos elementos finitos (MEF) é uma abordagem numérica pela qual essas equações diferenciais parciais podem ser resolvidas por aproximação e é uma abordagem mais prática para a resolução e análise de problemas de tensões, transferência de calor, fluxo de fluidos e eletromagnetismo por simulação computacional, por exemplo [45].

O uso do MEF tem se difundido cada vez mais e engenheiros e cientistas em todo o mundo usam o método para prever o comportamento de sistemas estruturais, mecânicos, térmicos, elétricos e químicos para análises de projeto e desempenho [45]–[50]. O estudo de materiais tem evoluído muito nesse sentido, porém ainda são muitos os desafios na modernização das indústrias da área no país, principalmente no setor de base. No que diz respeito a estudos envolvendo a interação entre

simulações computacionais e a produção e uso de materiais refratários, muitos avanços têm sido feitos em vários sentidos.

Alguns estudos tem sido realizados com a utilização da modelagem com foco na redução de custos operacionais e de capital associados aos refratários, bem como também no auxílio no desenvolvimento e exploração de novos materiais e cenários de aplicação dos mesmos [16], [47], [50]–[53]. Geralmente, o objetivo é selecionar um sistema, por exemplo, refratários a alta temperatura, e representá-lo no processo por meio de um projeto com um sistema que seja mais simples de trabalhar, ou seja, um conjunto de equações que simulam o comportamento em campo.

Mais especificamente na indústria de vidro, um interesse em estudos envolvendo as análises microestruturais de refratários de AZS bem como da produção e aplicação deste material vem se tornando cada vez mais frequentes. No início da década de 90, Cockcroft et al [54] apresentou um artigo sobre o desenvolvimento de modelos matemáticos em transferência de calor com carregamentos térmicos baseados no método dos elementos finitos para a análise de defeitos no processo de solidificação do AZS eletrofundido. Em 2006, George et al [16] mostraram como a simulação pode não somente reduzir os custos financeiros e operacionais associados aos refratários como também melhorar a influência dos revestimentos no projeto e na eficiência dos equipamentos, auxiliando no desenvolvimento e exploração de novos materiais.

Em 2008, Boussuge [55] realizou um trabalho no âmbito do programa francês PROMETHEREF, um grande projeto de pesquisa envolvendo cerca de 1,7 milhões de euros com início em janeiro de 2003 e criado com foco em obtenção de resultados a partir de diferentes parcerias do meio acadêmico e industrial, para avançar na compreensão dos processos termomecânicos relacionados aos refratários. Dentro do escopo deste projeto foi a apresentado resultados de simulação numérica microestrutural de refratários fundidos, com a caracterização, modelagem de fluência e dano presentes no processo.

O conceito básico de MEF consiste em dividir o corpo em elementos finitos, ou apenas elementos, conectados por nós, e obter uma solução aproximada como mostrado na Figura 11, pelo processo de geração de malha. O MEF fornece uma metodologia sistemática pela qual a solução pode ser determinada por um programa de computador. Para problemas lineares, a solução é encontrada resolvendo um sistema de equações lineares. Um dos fatores que influenciam na precisão da

resposta está associada ao tipo e refinamento da malha, contudo melhorias neste sentido tendem a demandar mais processos de análise pelo computador e, conseqüentemente, a simulação vai se tornando cada vez mais complexa e custosa [45]. A Figura 11 mostra um exemplo da discretização de um domínio pelo MEF em que se pode ver a maior quantidade de elementos de uma malha mais refinada

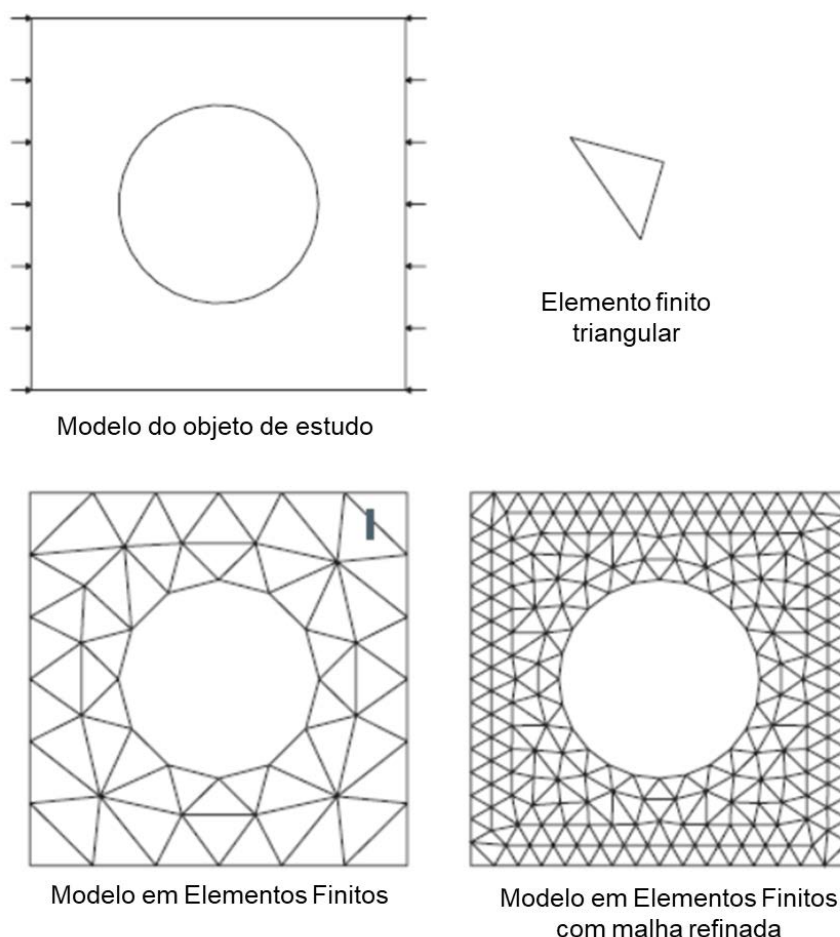


Figura 11 - Discretização do domínio pelo método dos elementos finitos (MEF). Adaptado de [45]

A Figura 12, a seguir, mostra um fluxograma geral que resume o processo de análise de problemas por elementos finitos. Podendo ser separado em algumas etapas [56], primeiro, se estabelece o problema físico a ser solucionado, em seqüência é necessário o conhecimento das equações diferenciais que governam o modelo matemático, pois a análise de elementos finitos irá se basear nesse modelo matemático. Em seguida, impondo as condições iniciais e de contorno do problema, representando os carregamentos e definindo aspectos de malha, se tem a solução em elementos finitos. Porém, como a técnica de solução de elementos finitos é um procedimento numérico, é necessário avaliar a precisão da solução, nem sempre o

primeiro resultado obtido é validado, e se os critérios de precisão definidos com base na literatura e dados práticos, não forem atendidos, a solução numérica deve ser repetida com parâmetros de solução refinados até que uma precisão suficiente seja alcançada. Um exemplo de refinamento é o de malha ilustrado na Figura 11. Esse processo de refinamento é repetido por diversas vezes, até que o modelo seja considerado representativo e por fim é dado como validado.

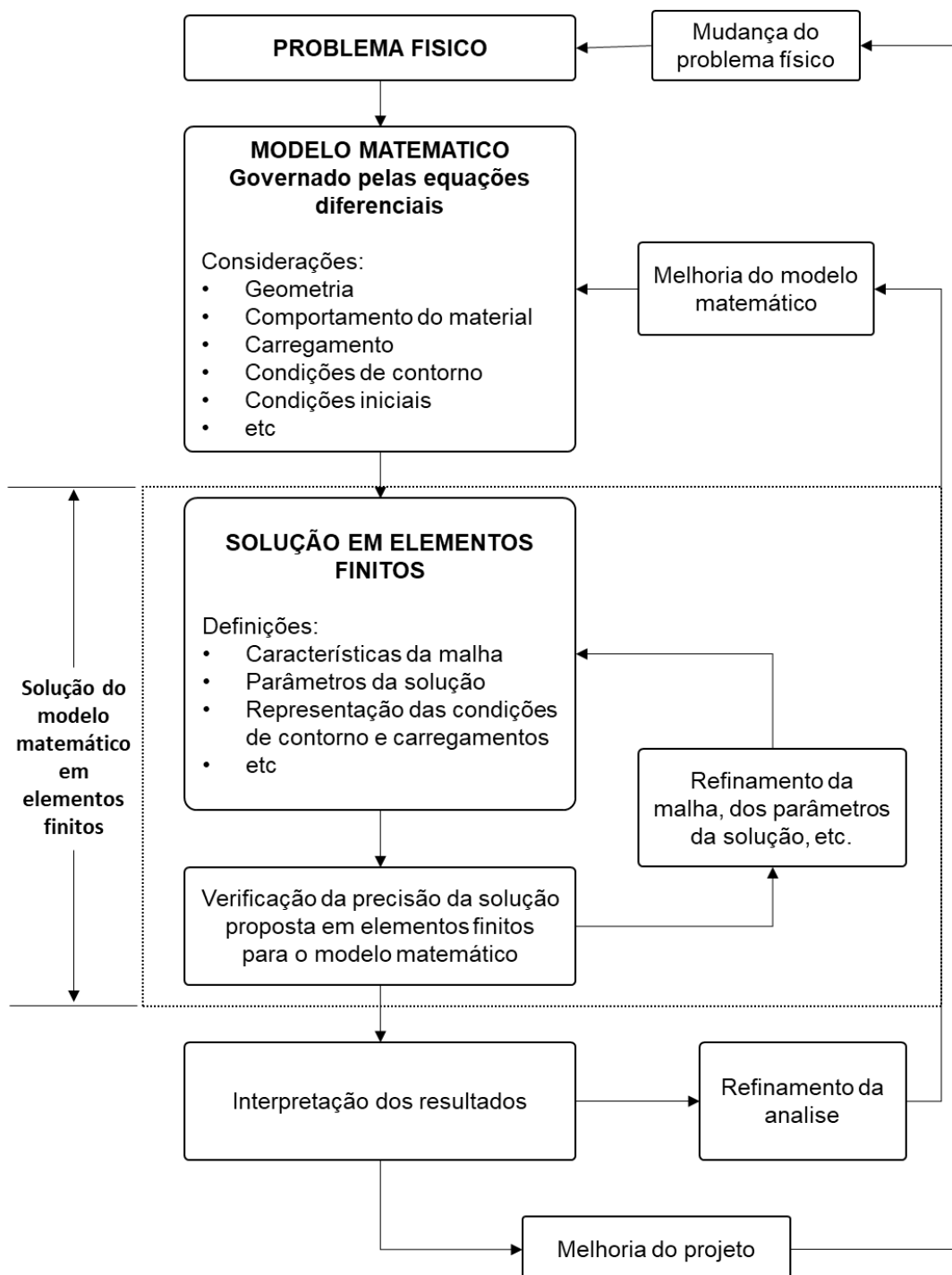


Figura 12 - Processo de análise pelo MEF. Adaptado de [56].

4.7 Simulação da corrosão via equilíbrio termodinâmico

A corrosão de materiais refratários é amplamente estudada via cálculos termodinâmicos com base na minimização da energia livre do sistema, em que é possível prever as fases mais estáveis na condição de equilíbrio a uma dada temperatura. As análises podem ser feitas com base em estudos sejam teóricos ou empíricos e uma ferramenta amplamente utilizada é o uso de softwares de simulação termodinâmica como o *FactSage (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics)*. Esta ferramenta compreende bancos de dados de diversos compostos e substâncias puras, com o qual é possível a realização de cálculos termoquímicos com informações diversas sobre as fases formadas, suas proporções e composições, as atividades individuais de cada componente químico e as propriedades termodinâmicas para várias composições, pressões e temperaturas [57].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para investigar as origens de uma falha observada, Figura 13 , avaliou-se o campo de tensões gerado no bloco refratário, com a geometria e material apresentado, por meio de simulações térmicas e mecânicas via método dos elementos finitos. Foram analisados diferentes casos, com estudo de diferentes parâmetros, na busca do melhor entendimento dos aspectos térmicos e mecânicos do sistema e proposta de possíveis soluções com o objetivo de aumentar a vida útil dos blocos de AZS aplicados em fornos de vidro. Adicionalmente foram feitos estudos de corrosão da composição de AZS comercial e comparações frente a diferentes composições pertencentes ao ternário Alumina-Zircônia-Sílica.

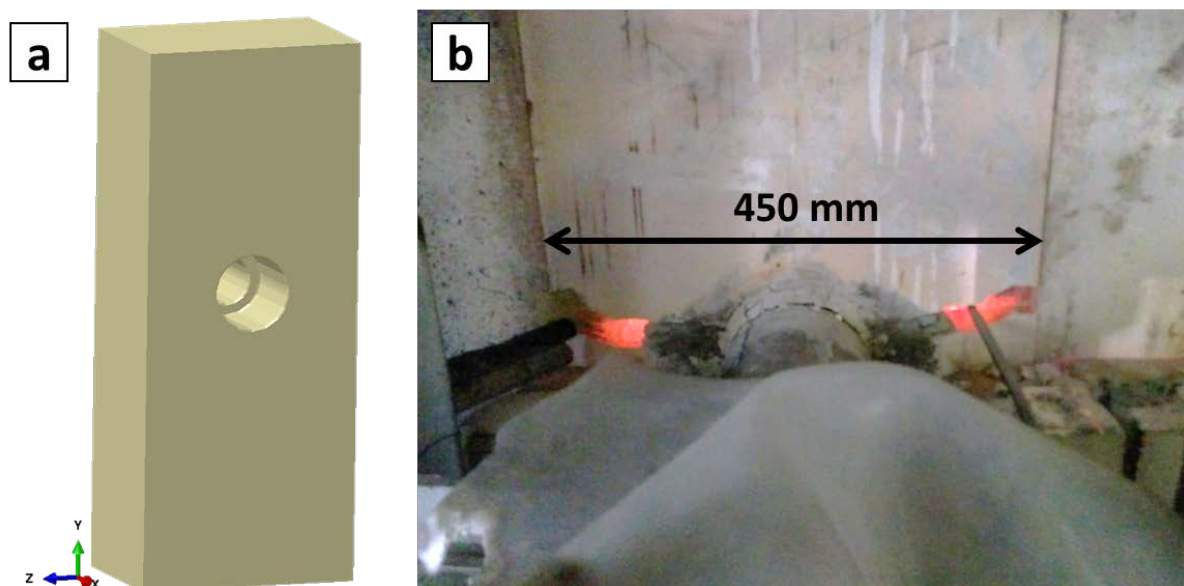


Figura 13 - a) Vista em perspectiva do bloco de AZS (Alumina-Zircônia-Sílica) contendo um furo central para introdução de eletrodos de aquecimento do forno; e b) trinca normalmente apresentada nos blocos ao longo da operação do forno.

Conforme apresentado anteriormente, muitos são os desafios associados ao revestimento refratário de fornos de fusão de vidro e as condições do processo bem como aspectos do material e do projeto mecânico tornam o problema relativamente complexo do ponto de vista prático e teórico. Para fins de construção de um modelo a ser estudado, simplificações diversas devem ser aplicadas.

Primeiramente, se faz necessário o conhecimento das dimensões e geometrias do bloco, das propriedades físicas, térmicas e mecânicas relevantes para os equacionamentos matemáticos dos materiais envolvidos, a análise das condições de

contorno, restrições mecânicas, carregamentos térmicos e mecânicos, junto a possíveis simplificações do problema, como planos de simetria. Por fim se faz necessária a adoção de um critério de análise e um planejamento dos casos a serem estudados, os quais são apresentados nos resultados.

A seguir serão introduzidas as etapas do estudo do problema e quais foram as considerações adotadas, fundamentais para compreensão dos resultados e discussões do trabalho.

5.1 Descrição do problema

O propósito deste trabalho consiste em estudar o comportamento termomecânico de um bloco de AZS com foco em analisar aspectos que interferem na distribuição de tensões no bloco. Para isto, fazendo uso do método dos elementos finitos busca-se determinar a temperatura $T(x, y, z, t)$ para qualquer ponto do domínio em um dado instante de tempo.

Após a obtenção da distribuição de temperaturas do bloco, estes dados são utilizados como uma das condições de carregamento do bloco no modelo mecânico originando tensões térmicas.

5.1.1 Geometria

Conforme mostrado anteriormente, existem diferentes classificações de fornos de fusão de vidro, dependendo de fatores como a quantidade de vidro a ser produzido, o tipo de produção e fatores logísticos e econômicos. No caso específico deste estudo, o forno é aquecido por aquecedores a chamas, os blocos são posicionados lado a lado, de forma modular, em todo o perímetro do forno, que, em geral, possui dimensões de 15 x 6 m², também nestes fornos são introduzidos eletrodos em alguns blocos da parede de modo a auxiliar no processo de fusão do vidro e na estabilidade térmica do banho durante o processo, Figura 14-a. Para compor o contorno do forno, são utilizados blocos isolantes que ancoram os blocos de AZS com furo na face externa. A Figura 14-b apresenta a geometria do bloco e os isolantes de dimensões 0,9 m x 0,45 m utilizados na face externa.

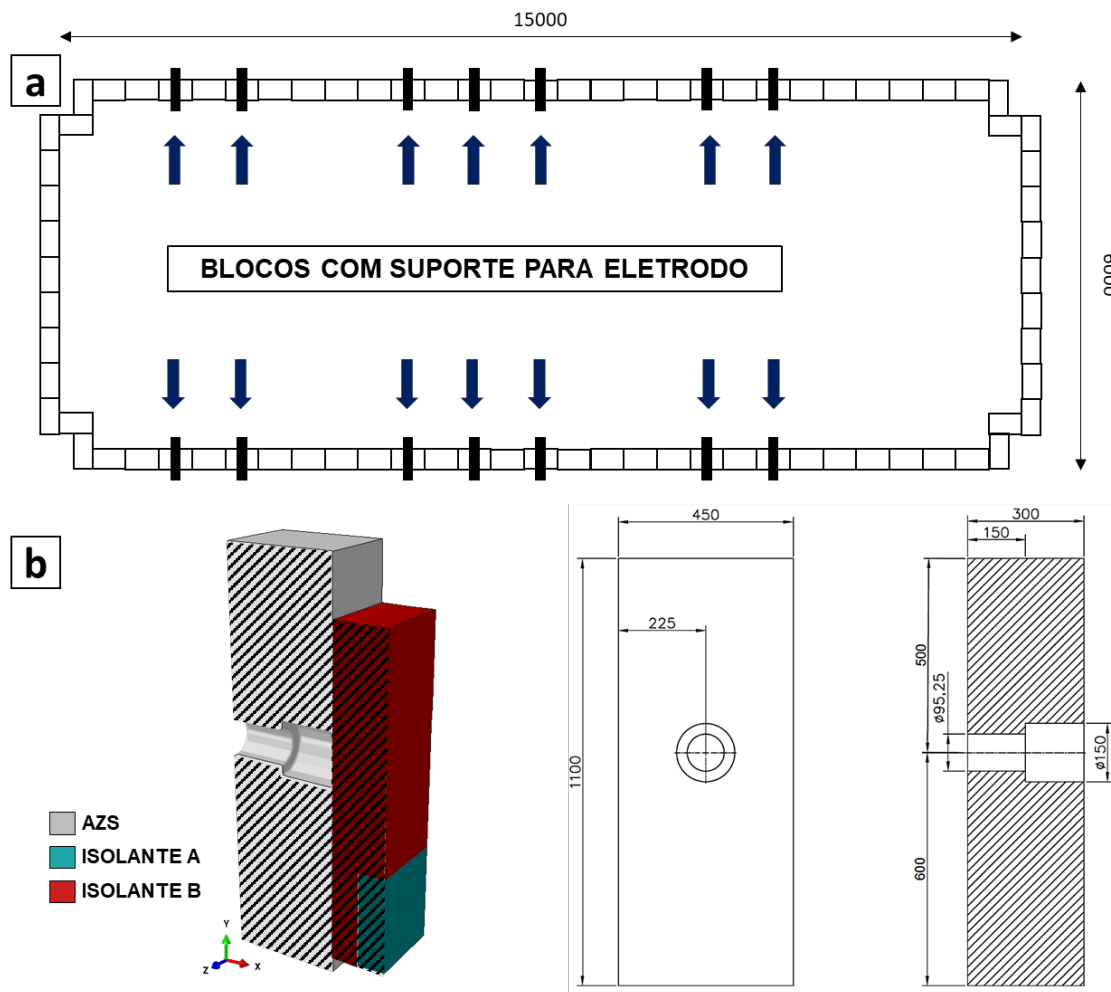


Figura 14 - a) Vista superior do tanque de fusão e respectivas posições dos blocos com furo para suporte de eletrodo; b) geometria do bloco AZS utilizado em fornos de fusão de vidro com os isolantes auxiliares na face externa. As dimensões estão em milímetros.

5.1.2 Materiais e propriedades

A composição química do AZS analisado neste projeto é de 46,7%wt Al_2O_3 , 40%wt ZrO_2 , 12%wt SiO_2 , 1%wt Na_2O e 0,3%wt outros, com uma massa específica equivalente a $4090 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, [58] A microestrutura é composta por 43% α -alumina (corundum), 40% zircônia monoclinica e 17% fase vítrea. As propriedades quais não foram necessários ajustes diretos, são mostradas no APÊNDICE B, sendo elas a condutividade térmica, a capacidade calorífica e coeficiente de Poisson. Para esta última, foi considerado um valor constante médio de 0.15. O modulo de ruptura do AZS, usado como critério de falha é de 100 MPa [59].

Em relação aos isolantes A e B, Figura 14-b, as propriedades relevantes são apresentadas na Tabela 1 [60], [61]. A condutividade e calor específico do isolante B

são considerados com base em informações fornecidas pelo fornecedor do material. A adição da camada isolante visa representar a prática operacional que instala o este tipo de refratário na face fria dos blocos AZS para uma melhor eficiência de aquecimento do forno.

Tabela 1 - Propriedades térmicas e densidade dos isolantes [60], [61].

| | Temperatura [°C] | Isolante A | Isolante B |
|---|------------------|------------|------------|
| Massa Específica (ρ) [kg m⁻³] | | 1300 | 2150 |
| Calor Específico (C_p) [kJ kg⁻¹ K⁻¹] | | 680 | 800 |
| | 200 | | 1 |
| | 500 | 0.94 | |
| | 800 | 0.94 | |
| Condutividade Térmica (k) [W m⁻¹ K⁻¹] | 1000 | | 2 |
| | 1100 | 1.02 | |
| | 1400 | 1.19 | |

As propriedades possuem um papel fundamental nas análises deste projeto, visto que em simulações computacionais é sabido que não somente modelos incoerentes bem como dados incorretos podem gerar resultados, porém cabe ao usuário ter o senso crítico de interpretar e validar a coerência dos mesmos.

As propriedades do AZS em função da temperatura são fornecidas com base nos dados comerciais e na literatura. Para a simulação, as propriedades foram inseridas em valores tabulares, portanto utilizou-se de ferramentas para extração de dados numéricos de imagens, *WebPlotDigitizer v4.4*, para tal função. A partir dos valores extraídos, o módulo de Young e o coeficiente de expansão foram ajustados a fim de se obter uma maior discretização dos valores para a faixa de temperatura analisada. Ainda, referente ao coeficiente de expansão, este sofreu outros ajustes além dos mencionados, relacionados ao comportamento inicial da curva experimental.

5.1.3 Módulo de Young

O ajuste do módulo de elasticidade foi realizado a partir de pontos extraídos da curva apresentada na Figura 15, referente ao aquecimento do material até

aproximadamente 1500°C. Foram extraídos pontos com o auxílio da ferramenta *WebPlotDigitizer v4.4*, a fim de se obter uma lista valores de módulo de elasticidade em função da temperatura. A inserção de uma curva com transições mais suaves no Abaqus/CAE 6.14-1© Dessault Systèmes Simulia Corp é muito importante, para que não haja problemas de convergências devido a transições bruscas na resposta do material com a temperatura. A aproximação utilizada foi a de interpolação linear através do *Python* e o código utilizado encontra-se no APÊNDICE A. A partir disto foi possível obter a função que retorna os valores de módulo de elasticidade para cada temperatura desejada.

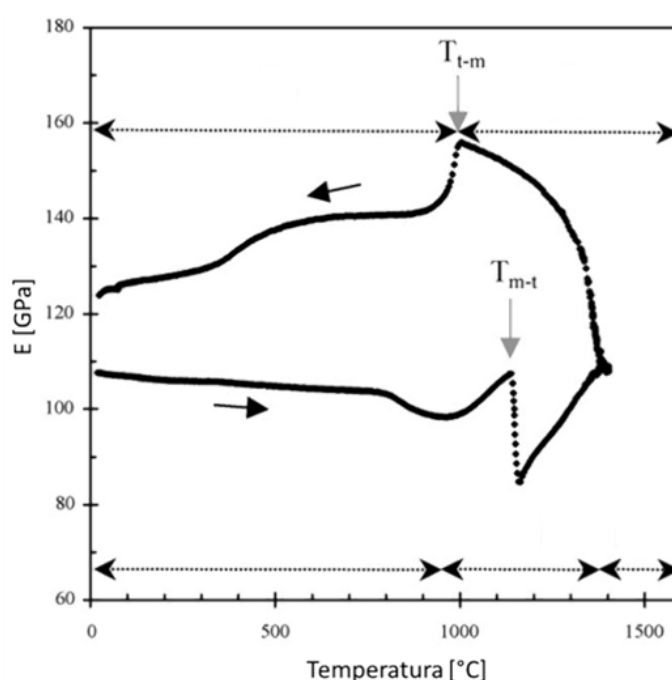


Figura 15 - Módulo de Young em função da temperatura. Adaptado de [32]

5.1.4 Coeficiente de expansão térmica

No caso do coeficiente de expansão térmica, esta é uma propriedade que é determinada a partir dos resultados do ensaio de dilatométrica. Método em que se mede a expansão linear de uma amostra com o aumento da temperatura em uma determinada direção. O gradiente da curva obtida resulta no coeficiente de expansão térmica, que é a taxa de variação percentual do comprimento da amostra em função da temperatura. A Figura 16 apresenta a curva da expansão linear para o material analisado, adaptada da curva disponível na literatura [32].

Primeiramente foram coletados pontos da curva de expansão linear com o auxílio de uma ferramenta de análise de imagem e em seguida, com o auxílio do *Python* foi realizado um ajuste pelo método dos mínimos quadrados em que a partir dos dados dos pontos (x,y) da curva inicial, encontra-se um polinômio $p(x)$ de grau n . Conhecido este polinômio para a faixa de temperatura de interesse, basta-se determinar o gradiente da função que é equivalente ao coeficiente de expansão térmica.

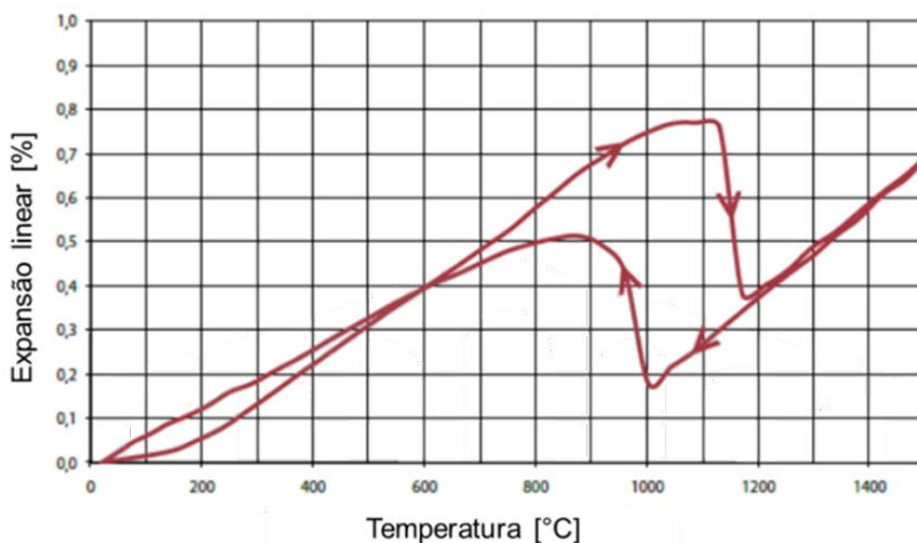


Figura 16 - Expansão térmica do sistema AZS em função da temperatura. Adaptado de [32]

5.2 Simulação termomecânica via MEF

No problema em estudo, o gradiente de temperatura pode originar tensões, entretanto, considera-se que o campo das deformações e das tensões não altera a distribuição de temperatura. Dessa forma, considera-se que o problema é fracamente acoplado.

A análise é realizada em duas etapas: (i) simulação do modelo térmico (modelo MEF-T), e (ii) simulação do modelo mecânico (MEF-M). Os modelos foram criados no software de elementos finitos Abaqus/CAE 6.14-1© Dessel Systèmes Simulia Corp. A discretização utilizada em ambos os modelos são idênticas, Figura 17, dessa forma tem-se o mapeamento direto das temperaturas nodais do modelo térmico para o modelo mecânico. No problema em estudo, o gradiente de temperatura origina tensões, entretanto, considera-se que o campo das deformações e das tensões não altera a distribuição de temperatura.

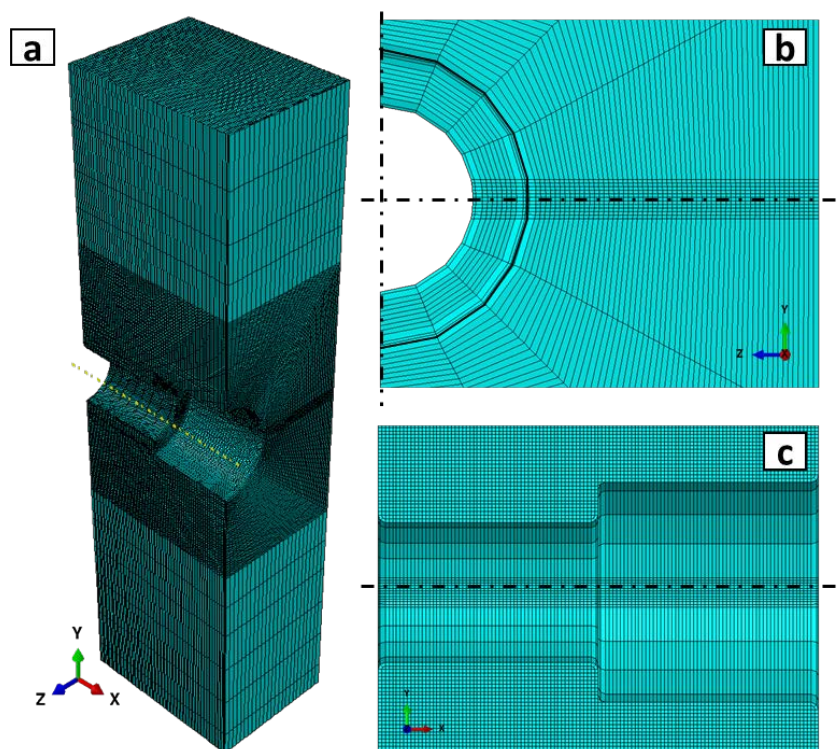


Figura 17 - Discretização do modelo numérico. a) vista isométrica em corte do bloco; b) vista frontal e c) vista lateral.

A Figura 18-a) apresenta uma visão em corte do bloco investigado com a identificação das superfícies que será utilizada para descrever as condições de contorno. No que diz respeito as interações, condições iniciais e de contorno, o problema pode ser dividido em duas partes, uma referente ao estado térmico durante o aquecimento do forno e a outra ao estado mecânico do bloco nesta condição.

O histórico de aquecimento é composto por patamares e aquecimentos a taxas constantes, conforme mostrado na Figura 18-b). São estabelecidos três platôs de temperatura, o primeiro a 145 °C durante 25 h, em que é realizada a secagem dos refratários ligados hidráulicamente utilizados no forno, o segundo, a 1200 °C durante 6 h, que está associado a transição de fase da zircônia de monoclinica para tetragonal (m-t), e finalmente durante 89 h a 1520 °C, tem-se o último platô com foco na homogeneização da temperatura final antes de carregar o forno com o vidro e iniciar a produção. A análise do comportamento do bloco é realizada em duas etapas: (i) previsão da distribuição de temperatura (modelo MEF-T), e (ii) distribuição das tensões no bloco (MEF-M). As condições de contorno de ambos os modelos serão apresentadas na próxima seção.

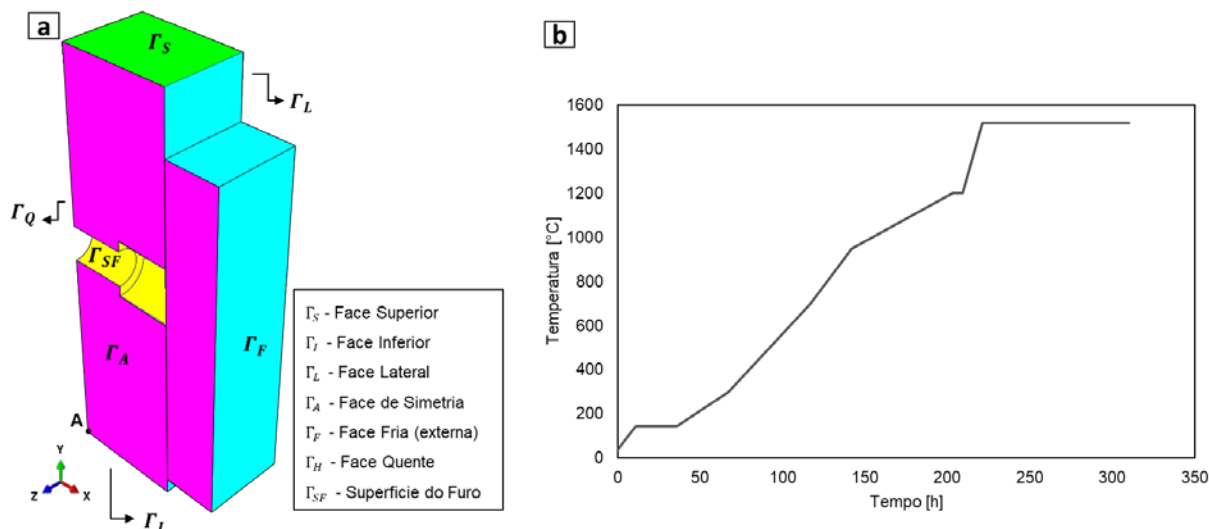


Figura 18 - a) Vista do bloco em corte e identificação das superfícies para melhor entendimento das interações, condições iniciais e de contorno no modelo; b) histórico do primeiro aquecimento do bloco.

5.2.1 Modelo MEF-T

O modelo MEF-T visa determinar a distribuição de temperaturas no bloco em função do tempo, i.e $T(\mathbf{x},t)$, a qual é solução da equação diferencial:

$$\rho c_p \dot{T} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = 0$$

30

sendo ρ a densidade do material, c_p o calor específico e k a condutividade térmica do material. Vale destacar que a geração interna de calor no sistema é desconsiderada. As propriedades em função da temperatura para os materiais foram apresentadas na seção anterior.

O carregamento térmico na face quente, superfície Γ_Q , se refere a curva de aquecimento do forno, Figura 18-a). Na face Γ_F é considerado um contato térmico perfeito entre o bloco e o sistema de isolantes, logo não há resistência a transferência de calor nessa região. As demais superfícies dos isolantes perdem calor por radiação e convecção natural para o ambiente, assim como as superfícies externas inferiores e superiores do bloco. Para as superfícies Γ_I e Γ_S e no furo considera-se que não há troca de calor, logo essas superfícies são adiabáticas. Um resumo dessas interações é mostrado na Tabela 2. Como condição inicial, considera-se que todo sistema, bloco e isolantes, estão a uma temperatura uniforme e igual a 40 °C. A temperatura do ar externo é tida como 40 °C, o coeficiente de filme (h_{ar}) para a convecção externa é de

6 W.m⁻².K⁻¹, e a emissividade (ϵ) equivalente a 0.8 [50]. Ao final do aquecimento tem-se uma temperatura de face quente de 1520°C.

Tabela 2 - Condições de contorno térmicas para o bloco

| Superfície | Interação |
|--|---|
| $\Gamma_S, \Gamma_I, \Gamma_L, \Gamma_{SF}, \Gamma_A$ | adiabáticas ($q = 0$) |
| Γ_F – Região que não está em contato com o isolante | $\epsilon\sigma(T_S^4 - T^4) + h_{ar}(T_S - T)$ |

h_{ar} : coeficiente de convecção (W m⁻² K⁻¹); T : temperatura da face externa Γ_F ; T_S : temperatura do ambiente; σ : constante de Stefan Boltzmann; ϵ : emissividade.

Para o modelo térmico a malha é composta por elementos finitos hexaédricos de oito nós com uma aproximação linear do campo de temperatura (elemento DC3D8). A análise transitória foi implementada até 310 h, com um incremento máximo de 600 s. O modelo térmico desenvolveu mudanças geométricas negligenciadas devido a deformações mecânicas ou geração de fissuras.

5.2.2 Modelo MEF-M

O modelo MEF-M visa prever a distribuição de tensões no bloco durante o aquecimento. Para isso, consideram-se as tensões induzidas pelo gradiente de temperatura existente no bloco. Os valores nodais de temperatura são importados diretamente do modelo MEF-T, o qual possui malha compatível com o modelo mecânico.

A distribuição de tensões, $\sigma(\mathbf{x}, t)$, é prevista para todos os instantes de tempo analisados no modelo MEF-T. Considera-se que o material do bloco é isotrópico e que seus parâmetros elásticos são em função da temperatura, conforme apresentado anteriormente. Utiliza-se uma malha de elementos finitos hexaédricos com aproximação linear do campo de deslocamentos (elemento C3D8). No modelo MEF-M, não são considerados os blocos de isolantes externos ao bloco do modelo MEF-T. É importante notar que a pressão do banho de vidro líquido sobre o bloco foi negligenciada, pois o estudo se concentra no comportamento termomecânico do bloco durante o primeiro aquecimento do forno, ou seja, antes do carregamento do mesmo com o vidro. A Tabela 3 apresenta as condições de contorno, também foi considerado no modelo a ação do peso do bloco, com a gravidade equivalente a 9.81 m.s⁻².

Além disso, é importante destacar a simplificação da condição de contorno na restrição lateral do bloco, já que não foi considerada a junta de absorção das expansões, isto é, com restrição total do movimento no eixo lateral. Esta condição implica em uma análise mais conservadora, onde os perfis de tensões obtidos representam um nível de estresse no sistema maior do que as condições observadas em serviço. Além disso, é importante destacar que a condição de contorno simplificada foi considerada em relação à restrição lateral. Assim, os níveis de estresse plotados são úteis para comparar diferentes configurações e representam um nível de estresse maior do que as condições observadas em serviço. A ideia aqui é a obtenção de resultados que são úteis nas análises comparativas de diferentes cenários.

Tabela 3 Condições de contorno mecânicas para o bloco

| Localização | Condição |
|-------------|-----------------|
| Ponto A | $u_x = 0$ |
| Γ_F | <i>livre</i> |
| Γ_A | $u_z = 0$ |
| Γ_L | $u_z = 0$ |
| Γ_S | $u_z = 0$ |
| Γ_I | $u_y = u_z = 0$ |

u: deslocamento

5.2.3 Critérios de análise das modelos numéricos

A comparação e o entendimento de cada caso analisado são efetuados a partir das seguintes análises:

Tensão máxima principal

Após a solução do problema em elementos finitos e obtenção do campo de deslocamentos e tensões do bloco durante o aquecimento, serão investigadas as tensões máximas principais para cada volume espacial do problema. Esse parâmetro pode ser comparado com o limite de resistência do material. O critério de resistência aqui utilizado será o da tensão normal máxima, apresentado na seção 4.3.7.

Tempo e temperatura dos fenômenos

A comparação essencial do estudo consiste em investigar as regiões do bloco que apresentam probabilidade de iniciarem um defeito, isto que no caso de uma aplicação industrial o momento em que esses eventos ocorrem são fundamentais. O aquecimento do material é ditado por uma curva cujos parâmetros (taxa e duração) podem indicar possíveis ganhos no sentido operacional ou da qualidade do revestimento refratário.

5.2.4 Casos analisados

Foram feitas análises de diferentes alternativas de projeto e condições operacionais para evitar ou retardar os danos estruturais, tais como mudanças na curva de aquecimento, na geometria do bloco e o efeito do sistema de resfriamento do eletrodo no refratário. Esta última considera os efeitos do resfriamento no furo sobre o comportamento termomecânico do refratário do ponto de vista industrial, por ser uma condição operacional típica. Para os casos a seguir a análise transiente foi feita até 100 h.

5.2.4.1 Refrigeração no furo

Foram estudados três cenários de resfriamento na região do furo para suporte do eletrodo no bloco: a) resfriamento de toda a região do furo, b) somente na camisa e, c) somente na região do eletrodo Figura 19. Para a simulação de uma condição de resfriamento via sistema de refrigeração, um coeficiente de transferência de calor por convecção de $30 \text{ kW m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ foi considerado [42]. Nesses estudos, a temperatura da face quente foi dada pela curva de aquecimento padrão.

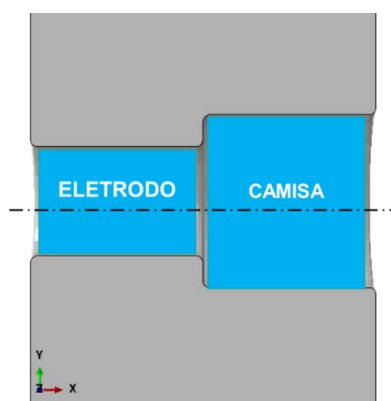


Figura 19 - Identificação das regiões de resfriamento dos furos. O diâmetro menor é denominado eletrodo e o maior é identificado como camisa.

5.2.4.2 Histórico de aquecimento

A influência do histórico de aquecimento no estado termomecânico do bloco foi investigada usando quatro curvas distintas. As diferentes curvas de aquecimento foram impostas na face quente do bloco, assim como para a referência. Vale mencionar que as mudanças foram feitas somente no primeiro platô, seja na taxa de aquecimento ou no tempo de permanência no platô. Para as curvas 1 e 2, o platô foi alterado, com duração de 35 h e 50 h, respectivamente. Para as curvas 3 e 4, a taxa de aquecimento inicial foi de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente. A Figura 20 mostra as curvas de aquecimento para todos os casos até 100 h.

| REFERÊNCIA | | CURVA 1 | | CURVA 2 | | CURVA 3 | | CURVA 4 | |
|------------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| Tempo [h] | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Temperatura [°C] | Tempo [h] | Temperatura [°C] |
| 0 | 35 | 0 | 35 | 0 | 35 | 0 | 35 | 0 | 35 |
| 11 | 145 | 22 | 145 | 44 | 145 | 11 | 145 | 11 | 145 |
| 36 | 145 | 47 | 145 | 69 | 145 | 46 | 145 | 61 | 145 |
| 67 | 300 | 78 | 300 | 100 | 300 | 77 | 300 | 92 | 300 |
| 117 | 700 | 128 | 700 | 150 | 700 | 127 | 700 | 142 | 700 |
| 142 | 950 | 153 | 950 | 175 | 950 | 152 | 950 | 167 | 950 |
| 203 | 1200 | 214 | 1200 | 236 | 1200 | 213 | 1200 | 228 | 1200 |
| 209 | 1200 | 220 | 1200 | 242 | 1200 | 219 | 1200 | 234 | 1200 |
| 221 | 1520 | 232 | 1520 | 254 | 1520 | 231 | 1520 | 246 | 1520 |
| 310 | 1520 | 321 | 1520 | 343 | 1520 | 320 | 1520 | 335 | 1520 |

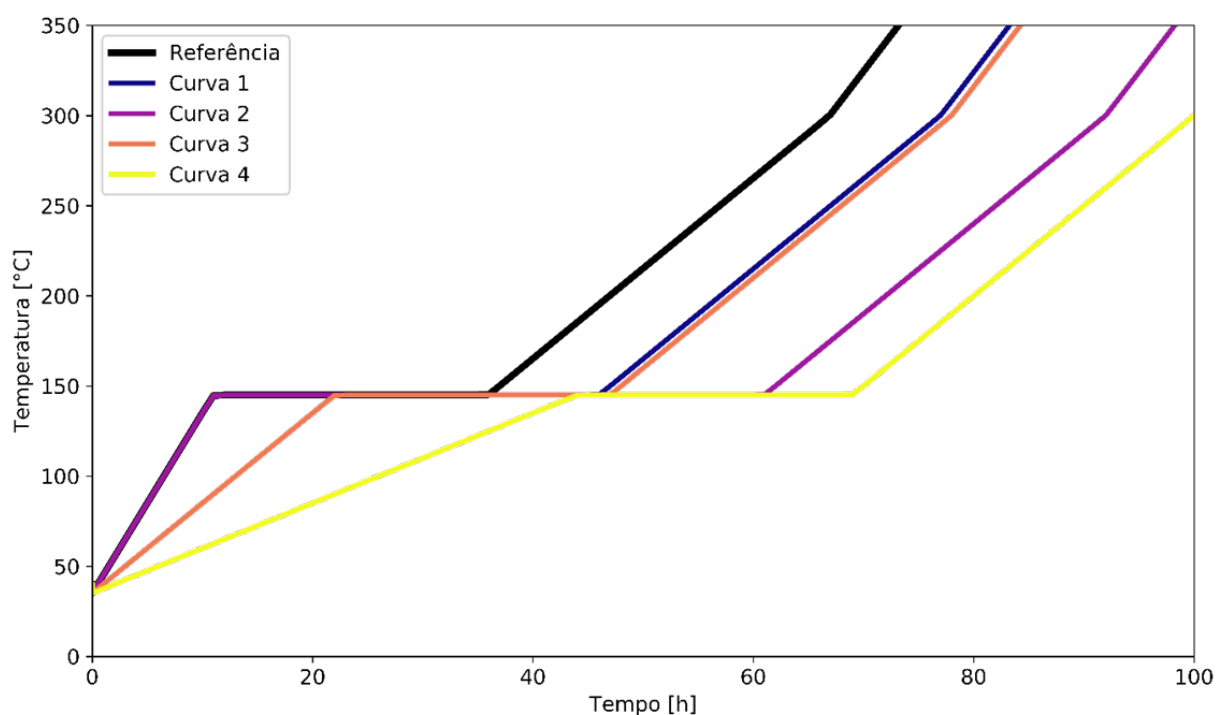


Figura 20 - Históricos de aquecimento para os diferentes casos analisados até 100h, em que a referência é a curva inicialmente aplicada no problema, Curva 1 com platô de 35h, Curva 2 com platô de 50h, Curva 3 taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e Curva 4 taxa inicial de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

5.2.4.3 Geometria do furo

Em relação aos aspectos geométricos, com base nas teorias de mecânica da fratura sabe-se que o furo presente no bloco é um concentrador de tensão o que pode levar ao surgimento de trincas e a posterior degradação do bloco. A fim de se entender melhor a influência do furo na fratura do bloco, comparou-se os efeitos da variação tanto do projeto do furo.

Para o estudo da influência da geometria do furo do bloco, foram realizadas diferentes comparações: b) um furo de diâmetro único e c) um furo cônico. A Figura 21 mostra cada configuração e a localização dos pontos (*path*) onde foram obtidos os valores de temperatura e tensão máxima principal. Os valores coletados estão localizados na superfície do furo e estão alinhados com a direção do eixo x, que é perpendicular à face interna do bloco. A análise do furo padrão foi feita de maneira semelhante, mas dividindo o *path* em dois segmentos: um no eletrodo e outro na camisa. Isto pode ser observado na vista superior do bloco na Figura 9-a), onde as duas linhas de cores distintas estão afastadas de uma distância de aproximadamente 27,4 mm, o que corresponde à diferença de diâmetro dos dois orifícios. As tensões e temperaturas da seção de transição para este caso (*step* do furo) não foram avaliadas nos resultados devido a problemas de visualização dos mesmos.

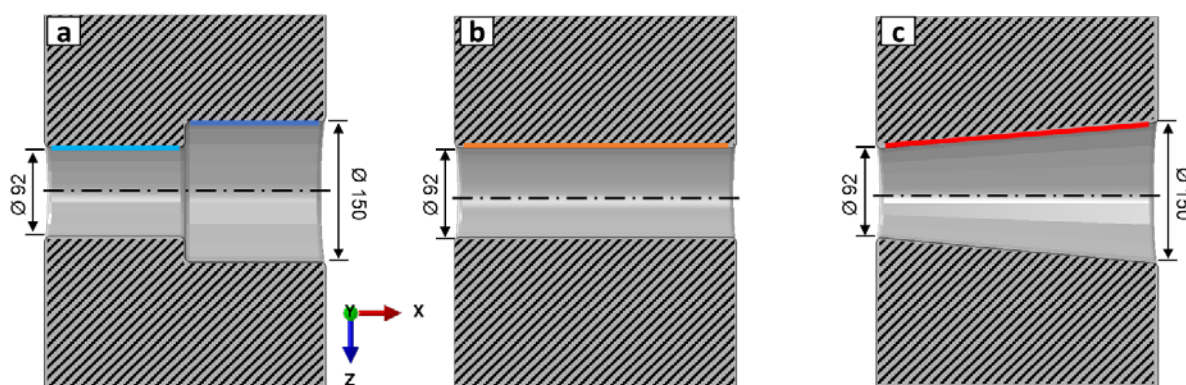


Figura 21 - Vista superior do bloco AZS com as diferentes geometrias de furo e respectivos paths: a) geometria referência; b) geometria de diâmetro único e c) diâmetro cônico. As dimensões estão em milímetros.

5.3 Simulações termodinâmicas da corrosão

Foram analisadas diferentes composições refratárias pertencentes ao ternário Alumina-Zircônia-Sílica, divididos em três grupos: E - região eutética, M -

enriquecimento de zircônia mantendo a fração de mulita gerada, e A - enriquecimento de alumina, como mostrado na Figura 22. As composições E1, E2, E3 e E4 estão na região ao redor do primeiro eutético. As composições M1, M2, M3 têm diferentes porcentagens de zircônia mantendo a fração de mulita, e as composições A1 e A2 têm maior teor de alumina, mantendo-se a razão sílica/zircônia similar ao eutético.

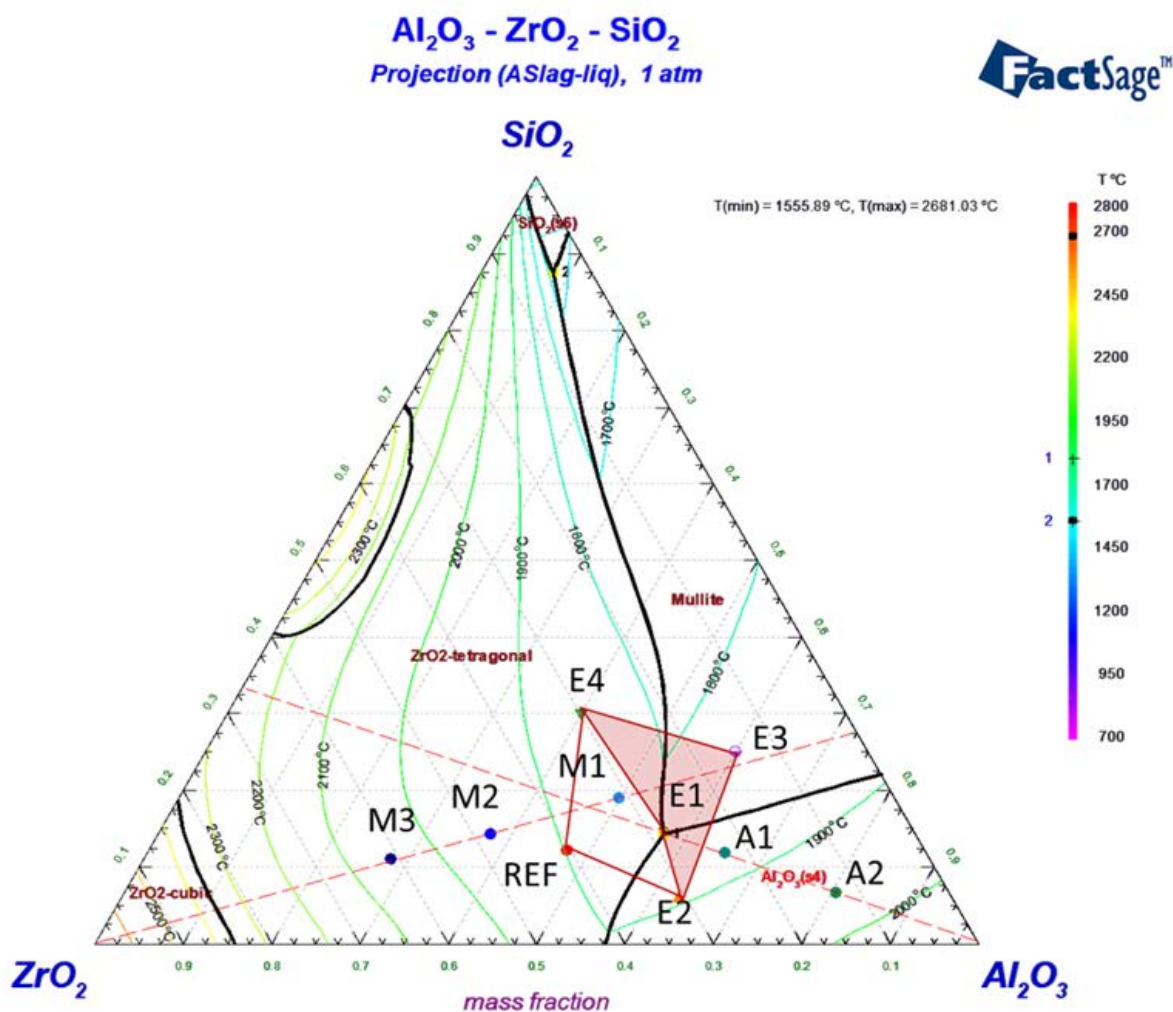


Figura 22 – Ternário Alumina-Zircônia-Sílica com as composições refratárias analisadas.

Com o auxílio do software *FactSage™* calculou-se as fases de equilíbrio termodinâmico das composições. Foram utilizadas as bases de dados termodinâmicas FToxid e FactPS. A energia livre de Gibbs das reações é frequentemente adotada para determinar a direção e extensão de uma reação a temperatura e pressão constantes. Com o auxílio do software, é feita a análise das fases de equilíbrio termodinâmico das reações na faixa de 1000°C e 2000°C para todas as composições. Para a previsão das fases de equilíbrio nesta faixa, foi utilizado

o módulo "*Equilibrium*", considerando possível a formação dos seguintes produtos das reações: gases, líquidos, sólidos estequiométricos e outras soluções sólidas não estequiométricas.

Após a análise das composições puras, as mesmas foram colocadas em contato com o vidro líquido, considerado como agente corrosivo, 72.4 %wt de SiO₂, 14.6 %wt de Na₂O, 10.5 %wt de CaO e 2.5 %wt de Al₂O₃. A corrosão dos refratários investigados considerou o contato com o vidro líquido isotérmico e isobárico. A Tabela 4 apresenta a variação da composição do vidro na faixa de temperaturas de 1200-1500 °C.

Tabela 4 – Composição do vidro [%wt] entre 1200 e 1500°C.

| Temperatura [°C] | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | NaAlO ₂ | Al ₂ O ₃ |
|------------------|------------------|-------------------|-------|--------------------|--------------------------------|
| 1200 | 72.36 | 13.24 | 10.55 | 3.53 | 0.31 |
| 1250 | 72.36 | 13.26 | 10.55 | 3.47 | 0.35 |
| 1300 | 72.36 | 13.28 | 10.55 | 3.42 | 0.39 |
| 1350 | 72.36 | 13.3 | 10.55 | 3.36 | 0.42 |
| 1400 | 72.36 | 13.32 | 10.55 | 3.3 | 0.46 |
| 1450 | 72.36 | 13.34 | 10.55 | 3.24 | 0.49 |
| 1500 | 72.36 | 13.37 | 10.55 | 3.18 | 0.53 |

Os resultados foram avaliados em equilíbrio no qual 100 g da composição refratária e 100 g do agente corrosivo foram misturados. Para cada caso, as fases de equilíbrio foram identificadas na faixa de temperatura de 1000°C a 2000°C. Também foram determinadas a quantidade, composição e viscosidade da fase líquida nas análises.

5.3.1 Análise renovação do vidro

Adicionalmente, foram realizadas simulações considerando a renovação do líquido em contato com os refratários REF (referência), e os enriquecidos com zircônia, M1, M2 e M3 em seis ciclos. Para estas simulações, o vidro usado como agente corrosivo em cada ciclo é obtido a partir da mistura da composição do vidro da Tabela 4 com a do líquido produzido a partir da simulação da corrosão.

A cada ciclo foram determinadas a quantidade, composição e viscosidade da fase líquida na análise.

5.4 Simulação termomecânica de Alta Zircônia (HZ)

Uma vez feitas as análises termomecânicas do AZS e termodinâmicas de diferentes composições, um estudo complementar considerando uma composição comercial de alta zircônia (HZ) foi feito. O HZ analisado contém 94 %wt ZrO₂ e 6 %wt de fase vítrea, com uma massa específica equivalente a 5368 kg.m⁻³ [62].

Para esta simulação é utilizada a mesma metodologia da seção 5.2. As propriedades necessárias para o modelo térmico e mecânico foram obtidas da literatura [32], [62] e apresentadas na Figura 23.

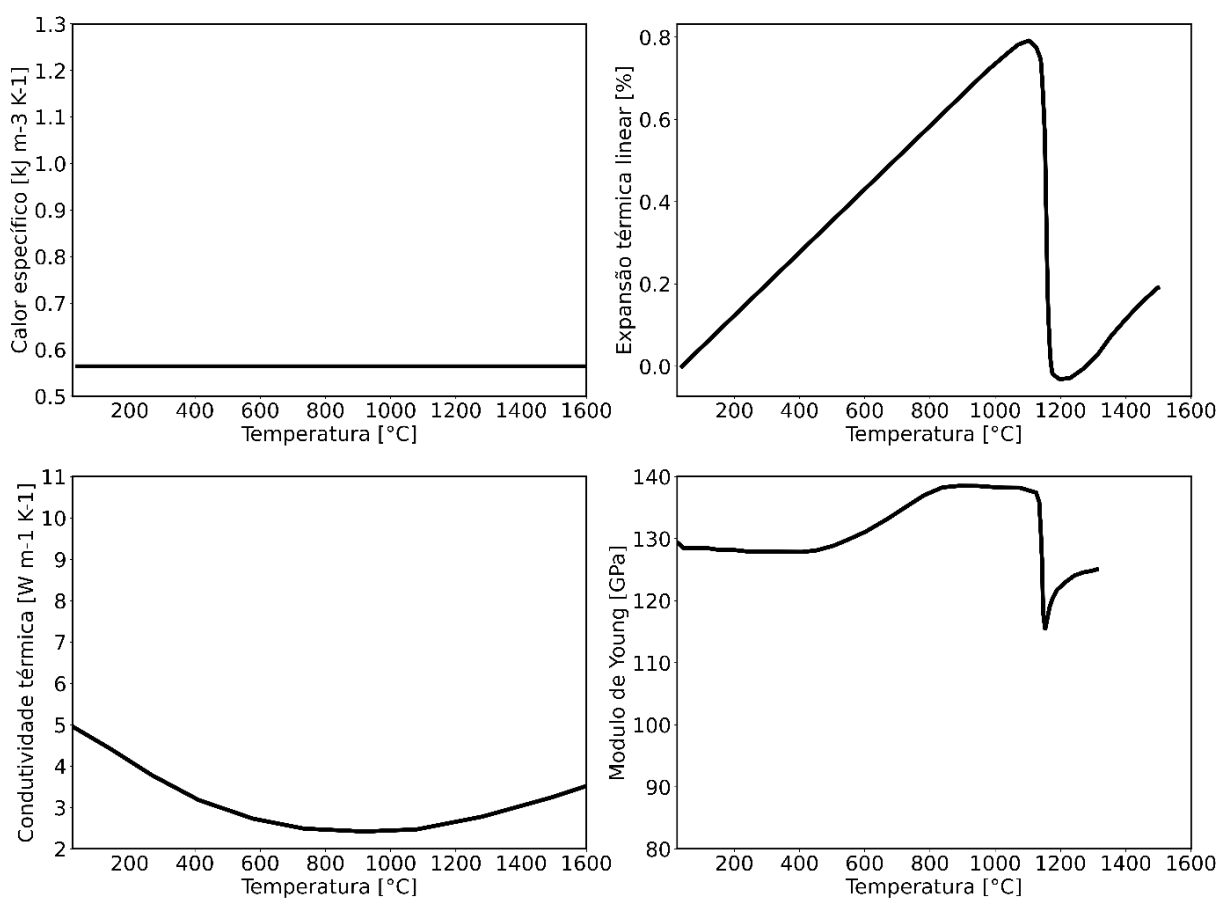


Figura 23 – Propriedades térmicas e mecânicas do HZ consideradas na simulação via MEF: a) calor específico [62] ; b) expansão térmica [32]; c) condutividade térmica [62]; e d) modulo de Young [32].

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados iniciais consistem no estudo da viabilidade do uso de simulação computacional como ferramenta de análise térmica e mecânica da fratura do material refratário de interesse. Este estudo foi necessário devido à complexidade microestrutural do material que resulta em variações bruscas de propriedades, principalmente no coeficiente de expansão e no módulo de Young na faixa de temperatura de uso. Para isto, primeiramente são apresentadas análises dos diferentes ajustes nessas propriedades a fim de obter a melhor representação dos campos de temperaturas e tensões que são as soluções do problema em elementos finitos.

A seguir serão apresentados resultados das simulações termomecânicas com o auxílio do Abaqus/CAE 6.14-1© Desselut Systèmes Simulia Corp, em que se tem a análise do problema inicial, considerado como referência e posteriormente os diferentes casos analisados, sendo eles, a influência do resfriamento do eletrodo no bloco refratário, diferentes históricos de aquecimento e geometrias do bloco.

Por fim, são mostradas análises termodinâmicas de diferentes composições refratárias, visando analisar o comportamento delas quanto a corrosão do contato com um agente corrosivo, com o auxílio do software *FactSageTM*.

6.1 Resultado dos ajustes de propriedades

As etapas para obtenção do módulo de Young e do coeficiente de expansão são apresentadas na seção 5.2 da METODOLOGIA. A Figura 24-a) apresenta o módulo de Young, onde os pontos extraídos da curva da literatura estão em amarelo e o polinômio de ajuste é representado pela linha contínua em preto. Na Figura 24-b) tem-se o coeficiente de expansão térmico (α) calculado a partir dos valores ajustados de expansão térmica em amarelo e a função de ajuste é representada pela linha contínua em preto (α fit).

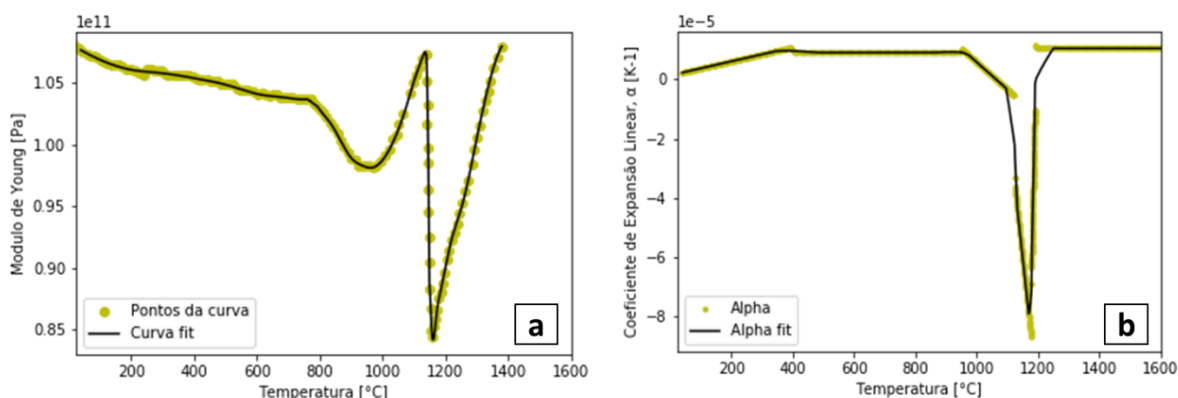


Figura 24 - Resultados dos ajustes de propriedades a) Módulo de Young e b) Coeficiente de expansão térmica.

Os primeiros estudos deste projeto se concentraram no entendimento da influência de alterações na determinação das propriedades nos resultados da simulação. Utiliza-se como critério de análise os possíveis erros numéricos, que em grande parte dos casos podem ser visualizados a partir de não-linearidades no campo de tensões durante o carregamento do bloco. Ou seja, há o surgimento de tensões elevadas em regiões aleatórias do volume do bloco, devido a grande diferença de propriedades entre os elementos de uma mesma região.

A Figura 25-a) representa a temperatura em todo o bloco após 142 h de aquecimento. A Figura 25-b) mostra os resultados de tensão máxima principal ao longo do bloco na primeira análise a partir da inserção dos valores das propriedades conforme obtidas nos ajustes apresentados anteriormente, Figura 24.

Conforme pode ser observado, o campo de tensões principais no bloco apresenta o comportamento não-linear. Verifica-se ainda campos de tensão aleatoriamente espalhados pelo volume. Em um primeiro momento, pode-se imaginar que isso se deve ao furo presente no bloco, sendo assim, também foi analisado um bloco único (sem furo). A Figura 25-c) mostra esses efeitos observados e nota-se que são os mesmos.

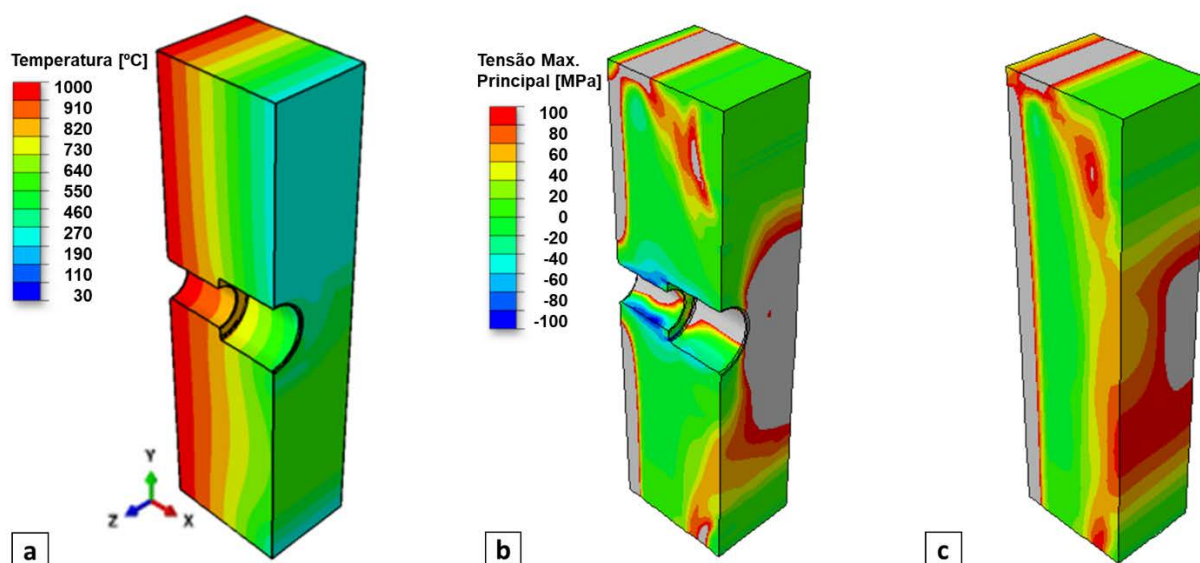


Figura 25 – a) Distribuição de temperaturas no bloco após 142h e b) distribuição de tensões no bloco após 142h e c) distribuição de tensões no bloco inteiro após 142h.

A partir deste resultado inicial, uma das hipóteses de que a variação brusca de uma ou mais propriedades com a temperatura estaria levando as diferenças de resposta entre os elementos. Desta forma, a análise do mesmo modelo, nas mesmas condições térmicas e mecânicas anteriores, e com as propriedades constantes, Tabela 5, são mostrados na Figura 26.

Tabela 5 Propriedades consideradas constantes para o AZS na simulação

| | |
|--|----------------------|
| Densidade [kg.m ⁻³] | 4090 |
| C _p [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] | 900 |
| k [W.m. ⁻¹ .K ⁻¹] | 5.0 |
| α [K ⁻¹] | 8.9 10 ⁻⁶ |
| E [MPa] | 107 |
| ν | 0.15 |

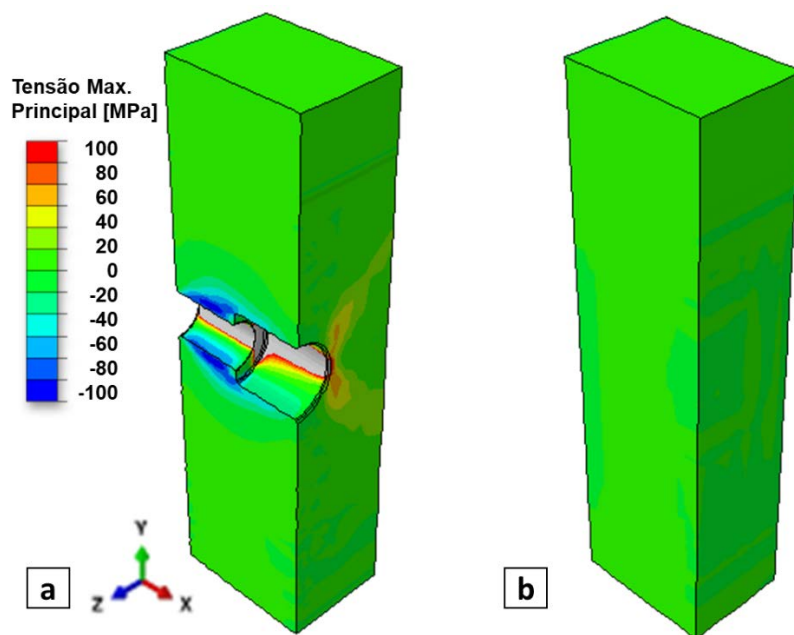


Figura 26 - a) Distribuição de tensões no bloco após 142h e b) distribuição de tensões no bloco inteiro após 142h.

O campo de tensões resultante da análise em que são consideradas as propriedades constantes é totalmente diferente daquele obtido anteriormente. Para o caso do bloco único, Figura 26-b), não há nenhuma região onde os valores de tensão são superiores a 100 MPa. Já na Figura 26-a), tem-se uma região ao longo da direção x, no furo, onde as tensões superam o valor de 100 MPa, o que é totalmente possível visto que o furo atua como um concentrador de tensões nesse caso. Logo, isto sugere que as propriedades deveriam ser ajustadas de forma a evitar os erros numéricos e a garantir a representatividade das características do material, mantendo também a coerência com teorias de mecânica da fratura.

Foi possível notar que o coeficiente de expansão térmica, α , em função da temperatura utilizados, Figura 24-b), são responsáveis pelos resultados observados anteriormente. Visto que os erros numéricos estão presentes já em temperaturas baixas, ou seja, na faixa abaixo dos 500 °C da curva de aquecimento, buscou-se conduzir estudos nesta região. Dois casos foram avaliados e em ambos foi considerado o coeficiente de expansão constante em função da temperatura até 1000°C. Nesses estudos foi considerada uma geometria mais simples do furo, Figura 21-b). Vale destacar que essas representações são hipotéticas e foram conduzidas para maior entendimento do problema. No primeiro caso o valor inicial foi constante e igual ao do limite superior do coeficiente de expansão térmica encontrado nesta faixa

de temperatura, Figura 27-a), e no segundo o valor inicial foi considerado constante e em um limite inferior, Figura 27-b).

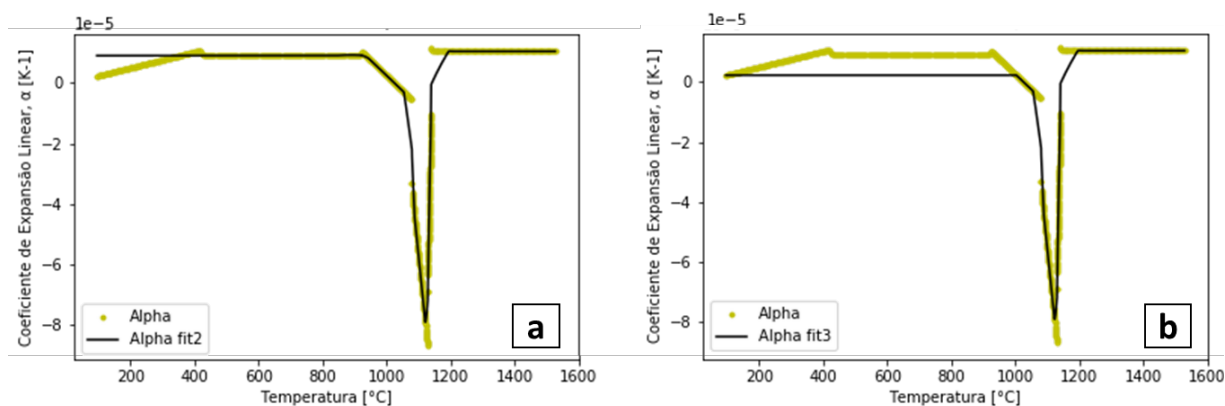


Figura 27 - Curvas do coeficiente de expansão térmica constante na faixa inicial de temperaturas. a) caso 2: valor no limite superior; b) caso 3: valor no limite inferior

Na Figura 28-a) é mostrado o mapa de distribuição de temperaturas durante o aquecimento do bloco em pontos localizados na lateral direita do furo do bloco conforme a linha do eixo de simetria alaranjada na Figura 21-b), de forma a se obter os valores de temperatura ao longo do eixo x, direção normal a superfície em aquecimento. Esta distribuição é a mesma para os três casos onde altera-se apenas o coeficiente de expansão térmica correspondentes ao: caso 1 – Figura 24-b), caso 2 – Figura 27-a) e caso 3 – Figura 27-b). Os resultados das tensões máximas principais após 100 horas de aquecimento são comparados nos mapas de tensão também na Figura 28. Nas representações mostradas nota-se que são coloridos apenas os instantes e regiões que não atingiram o valor superior a 100 MPa (regiões brancas), que é atribuído como limite do valor da tensão de ruptura do AZS.

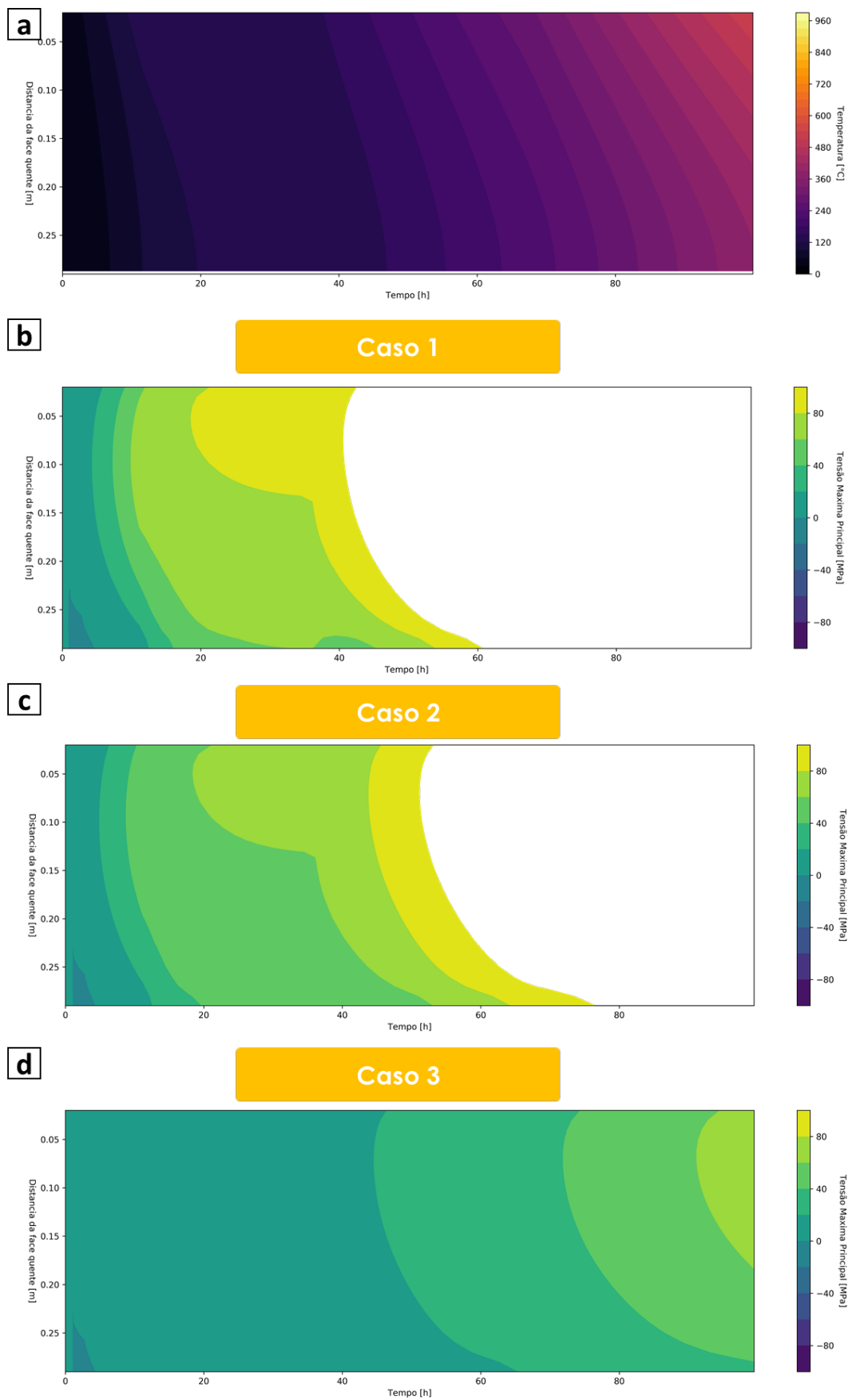


Figura 28 - a) Mapa de temperaturas ao longo do bloco e respectivos mapas de tensões para b) caso 1, c) caso 2 e d) caso 3.

A partir dos mapas de tensão máxima principal algumas observações são possíveis. Nota-se que no caso 3, referente ao coeficiente de expansão térmica fixado no limite inferior, a tensão máxima principal não foi alcançada em nenhuma região do furo durante o tempo de análise. Já o caso 2, aquele em que é fixado no limite superior do coeficiente de expansão térmica, a tensão máxima principal foi atingida após aproximadamente 50 h, enquanto o caso 1 (curva com coeficiente de expansão variando em função da temperatura na faixa inicial de temperaturas) a tensão máxima principal foi alcançada em aproximadamente 40 h de aquecimento. Os resultados comparativos do caso 1 e do caso 2 mostram que maiores valores de coeficientes de expansão (caso 2) constantes retardam o aumento das tensões no furo quando comparados ao caso 1 onde essa propriedade é menor, mas aumenta linearmente.

Esses resultados indicam que quanto maior a variação do coeficiente de expansão entre os elementos, maiores são as tensões máximas principais, o que também corrobora para os erros numéricos encontrados nas primeiras análises, Figura 25.

Finalmente, tem-se as propriedades necessárias e devidamente ajustadas para a simulação via elementos finitos, as quais foram utilizadas no modelo térmico e mecânico, Figura 29.

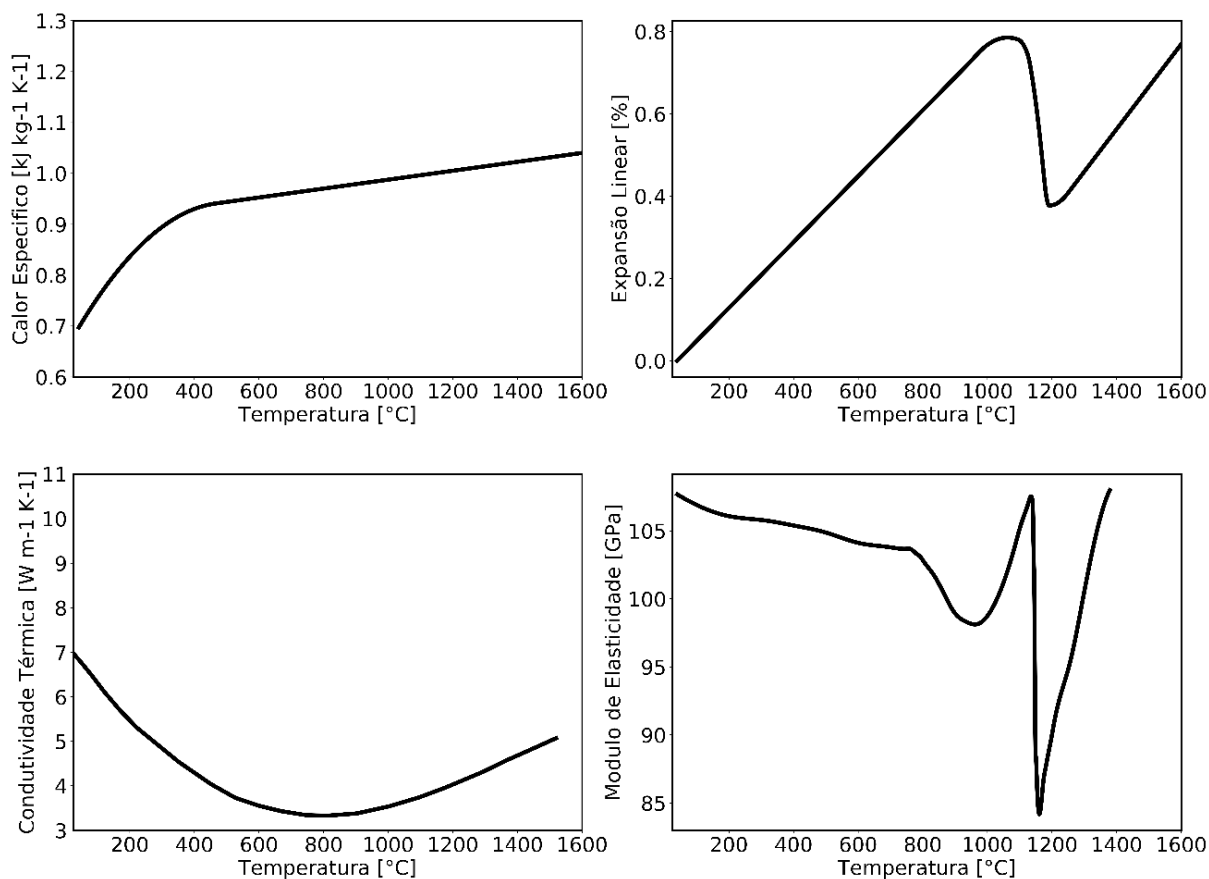


Figura 29 - Propriedades térmicas e mecânicas do AZS consideradas na simulação via MEF: a) calor específico; b) expansão térmica; c) condutividade térmica; e d) módulo de Young.

6.2 Simulações termomecânicas

Feitos os ajustes necessários nas propriedades, o primeiro resultado da simulação termomecânica apresenta o perfil térmico do bloco de AZS após ser instalado no forno de fusão de vidro e submetido à curva de aquecimento referência mostrada na Figura 18-b). As Figura 30-a) e b) mostram o perfil de temperatura do bloco após o aquecimento por 310 h. A região central do bloco apresentou as temperaturas mais altas devido ao isolamento térmico na face fria. As regiões superiores e inferiores externas do bloco AZS apresentaram temperaturas mais baixas visto que os isolantes não cobrem todo o comprimento longitudinal do bloco, Figura 30-a).

A Figura 30-c) apresenta a evolução da temperatura para cada ponto do eixo x da face quente na região central do bloco. Pode-se observar que durante as primeiras 50 h de aquecimento, houve maior uniformidade de temperatura em todo o bloco e as diferenças de temperatura entre a face quente e a face fria foram inferiores a 10 °C.

Após 100 horas, o gradiente de temperatura aumentou e ao final do aquecimento, na região do furo, houve uma diferença de 520 °C entre as faces quentes e frias. A transferência de calor é basicamente unidirecional e perpendicular à face quente (eixo x), pois as faces laterais, inferior e superior foram consideradas superfícies adiabáticas devido ao projeto do forno e à localização dos blocos na parede do revestimento. Esta consideração representa uma simplificação do problema.

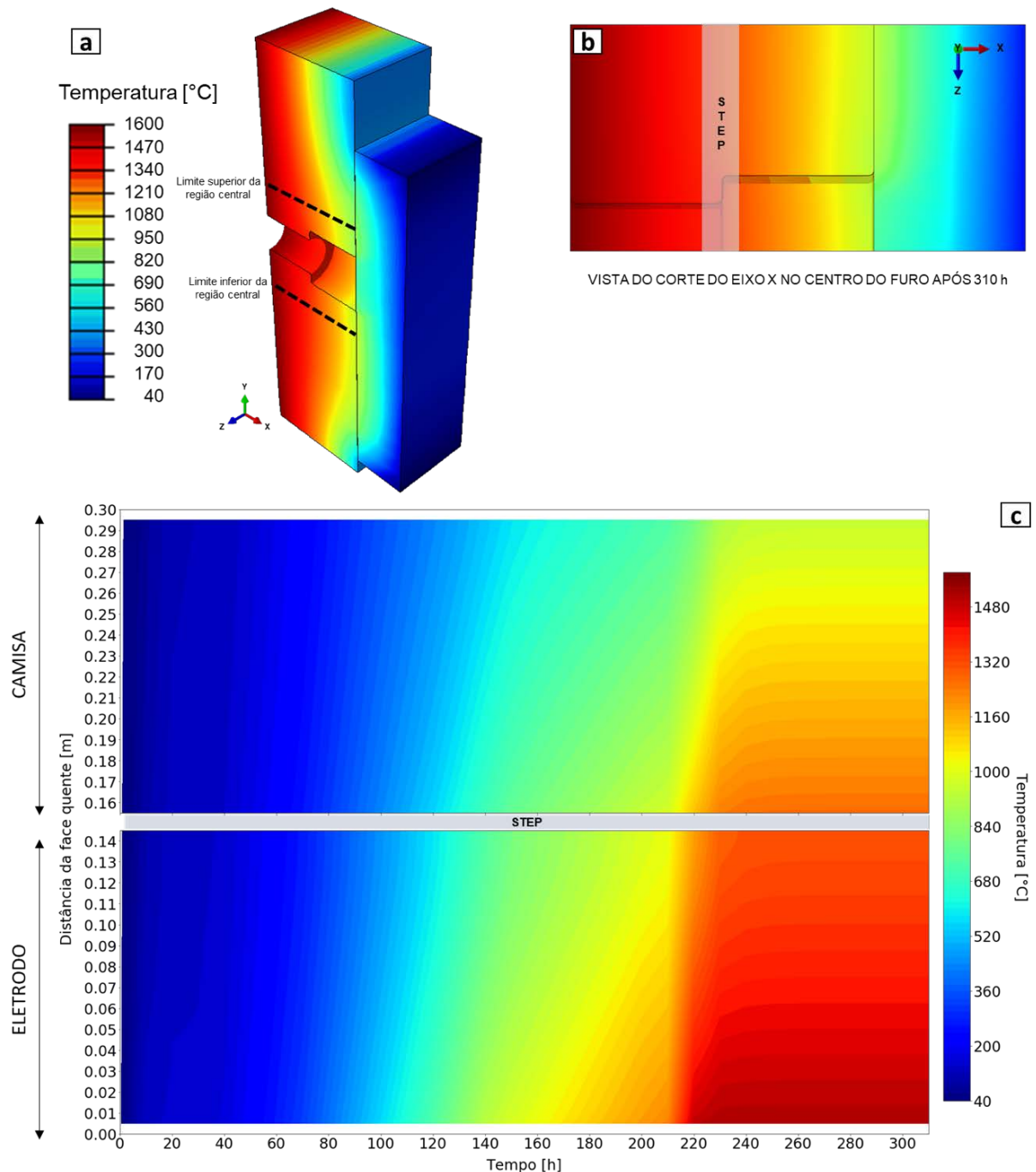


Figura 30 - a) perfil de temperatura ao longo do bloco no final do aquecimento, 310 h; b) perfil de temperatura ao longo do eixo x no centro do furo no final do aquecimento; e c) mapa de temperaturas na região central do bloco ao longo do eixo x durante o aquecimento.

A tensão máxima principal atingiu o módulo de ruptura do AZS após 42 horas no diâmetro menor (eletrodo) no ponto indicado pela seta na Figura 31, a aproximadamente 0,12 m da face quente. Neste instante, a temperatura da face quente do bloco é de 150 °C e cerca de 145 °C no ponto em que atingiu a tensão máxima principal equivalente ao módulo de ruptura do AZS (100 MPa). Este corresponde ao tempo logo após o primeiro platô da curva de aquecimento. Estas tensões se devem principalmente à expansão térmica do sistema com o aumento da temperatura e às restrições mecânicas do projeto do forno. Em outras palavras, a deformação está relacionada à expansão do material, pois em baixas temperaturas, o AZS não sofre grandes mudanças microestruturais, ou seja, não há variações consideráveis nas propriedades mecânicas, exceto no que diz respeito à expansão térmica volumétrica. Além disso, pode-se observar na Figura 32 que até 15 h de aquecimento, as tensões principais máximas foram distribuídas uniformemente ao longo do furo tanto no eletrodo como na camisa. Em seguida, observou-se tensões máximas principais mais elevadas perto da região do degrau (*step*) do furo, em aproximadamente 0,13 e 0,21 m de distância da face quente, no eletrodo e na camisa respectivamente. A região branca no mapa de tensões corresponde àquela em que a tensão máxima principal atingiu 100 MPa.

Também pode ser visto pelo tensor de tensão na Figura 31 que a tensão máxima principal tem seu eixo principal quase alinhado com a direção y. O que corrobora a observação industrial de que o plano de propagação da trinca ocorre no plano x-z, Figura 13-b).

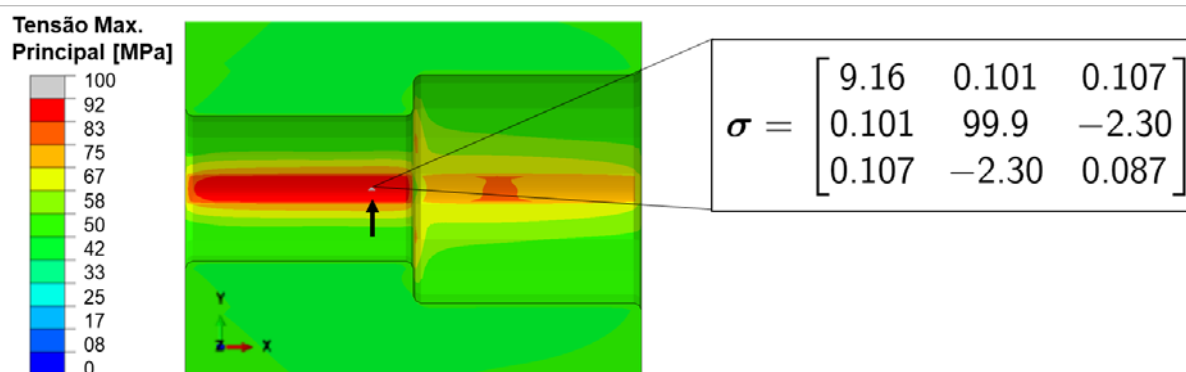


Figura 31 - Estado de tensões no bloco quando o primeiro ponto atinge a tensão máxima principal. O estado de tensões no ponto também é apresentado

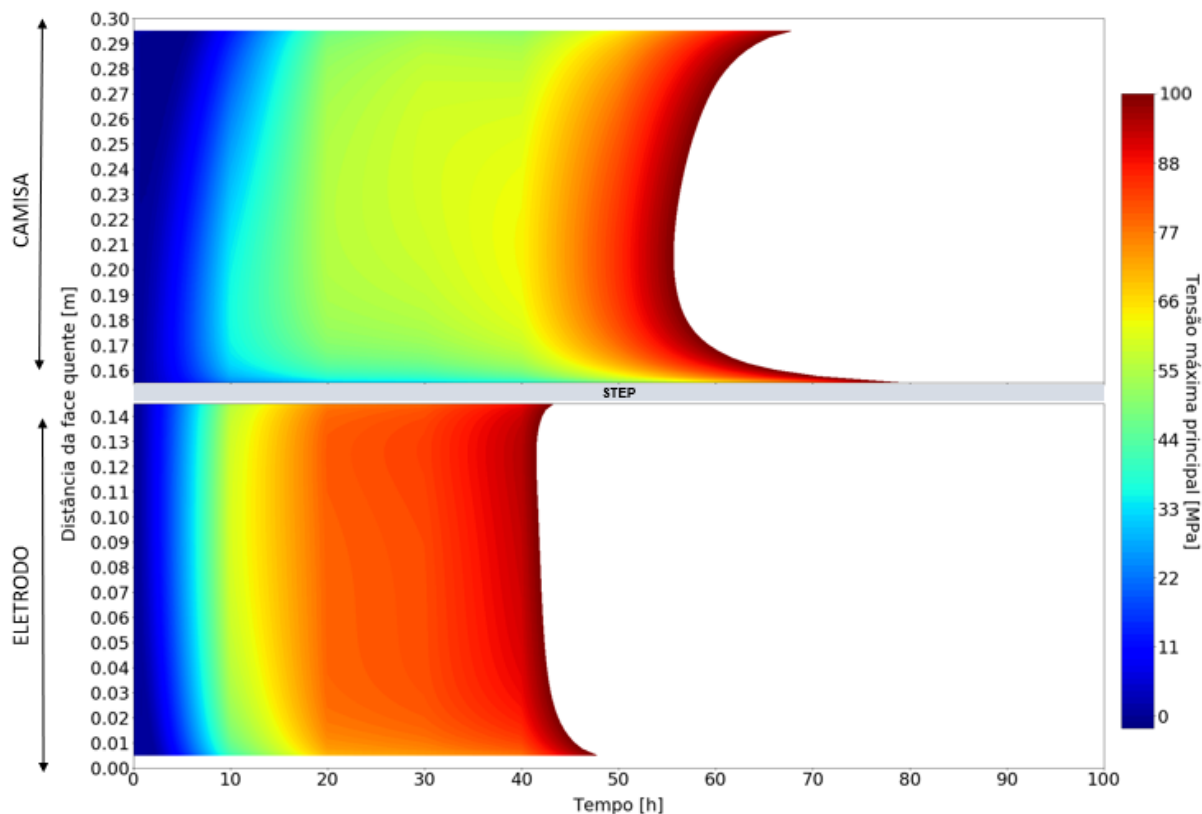


Figura 32 – Tensão máxima principal no bloco ao longo do path no eixo x no centro da camisa (furo de diâmetro maior) e do eletrodo (furo de diâmetro menor).

O comportamento mecânico do bloco AZS é influenciado pelos parâmetros do processo industrial e pelos aspectos relacionados à sua geometria, bem como pela sua composição. Os parâmetros industriais referem-se a adaptações relacionadas a produção de vidro, que podem ser a implementação de um sistema de resfriamento no eletrodo ou mesmo ajustes no perfil da curva de aquecimento do forno. Para diminuir a temperatura do eletrodo, é comum aplicar sistemas de refrigeração controlado para reduzir o processo de oxidação a quente do metal. O objetivo aqui é entender os efeitos deste resfriamento sobre o comportamento térmico e mecânico do bloco refratário. Para os aspectos relacionados com a geometria do modelo, o foco foi mudar o projeto do furo, visando diminuir as tensões principais máximas no mesmo. A seguir serão apresentados os resultados dos diferentes casos analisados.

6.2.1 Refrigeração no furo

Os gradientes de temperatura após 100 horas de aquecimento para os diferentes casos de refrigeração são apresentados na Figura 33: a) resfriamento do

furo inteiro, b) resfriamento furo do eletrodo (somente o diâmetro menor), ou c) resfriamento do furo da camisa (somente o diâmetro maior).

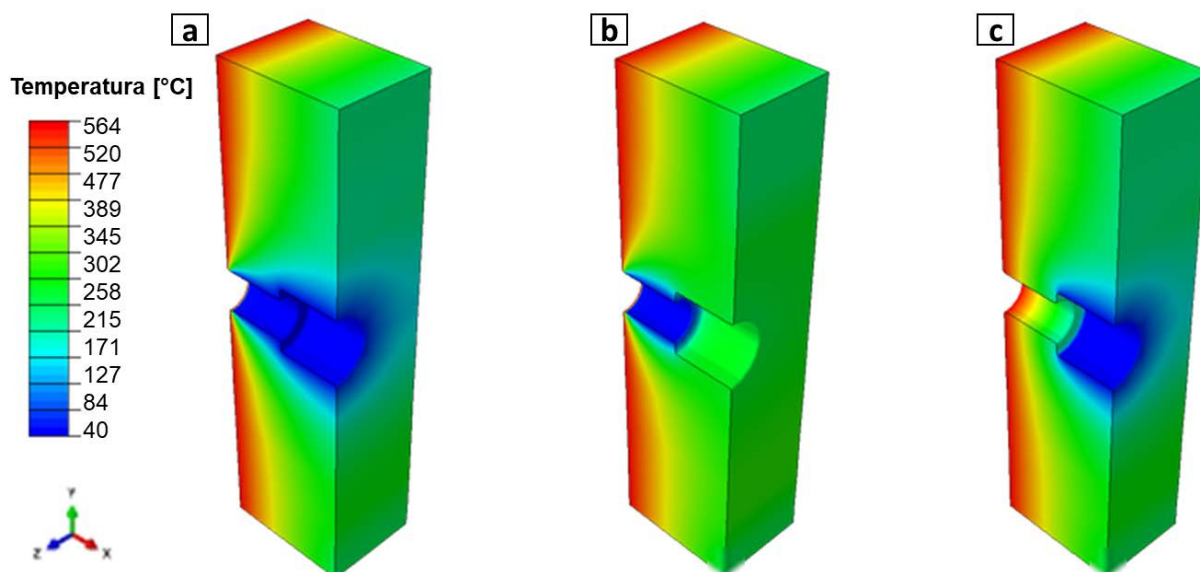


Figura 33 - Temperaturas ao longo do bloco após 100 h para os casos analisados: a) refrigeração do furo inteiro; c) refrigeração aplicada apenas no eletrodo e d) refrigeração aplicada apenas na camisa.

A Figura 34-a) mostra as temperaturas ao longo do orifício para cada análise de resfriamento. O resfriamento imposto a todo o furo leva a uma temperatura mais baixa ao longo de toda a região do furo. As temperaturas no bloco para os casos a) e b) da Figura 33 também foram reduzidas quando comparadas com a referência. Para o resfriamento do furo da camisa, Figura 33-c), os resultados mostraram uma temperatura mais alta do furo mais próxima da face quente em comparação com os anteriores, pois o resfriamento foi imposto na região da face fria do bloco. Nota-se que a diferença de temperatura entre os dois diâmetros, eletrodo e camisa, foi significativamente maior para os casos em que o resfriamento foi exclusivamente nas regiões do eletrodo ou do camisa, Figura 33-b) e c), pois o refratário nas seções do diâmetro resfriado, permaneceu em temperaturas próximas à do sistema de resfriamento. Já as demais regiões do furo, que não foram resfriadas, foram aquecidas por condução térmica a partir das outras direções no bloco. A diferença discutida também pode ser observada na Figura 34-a) pelas diferenças na curva entre o *step* (transição entre o diâmetro dos dois furos a 0,15 m da face quente) nestes casos.

Como mostrado na Figura 34-b), a localização e o instante em que a tensão máxima principal de 100 MPa é atingida foi semelhante ao resfriar todo o furo ou resfriar somente a região do eletrodo, entre 0,05-0,10 m e após aproximadamente 8

h-9h. Verificou-se uma maior concentração de tensão próximo da face quente para os casos a) e b) do que a de referência. Para a condição em que o resfriamento foi imposto somente na região da camisa, a tensão máxima principal foi atingida após 40 horas na região do furo de maior diâmetro, que foi um tempo superior do que os casos anteriores com resfriamento, mas ainda menor do que a referência.

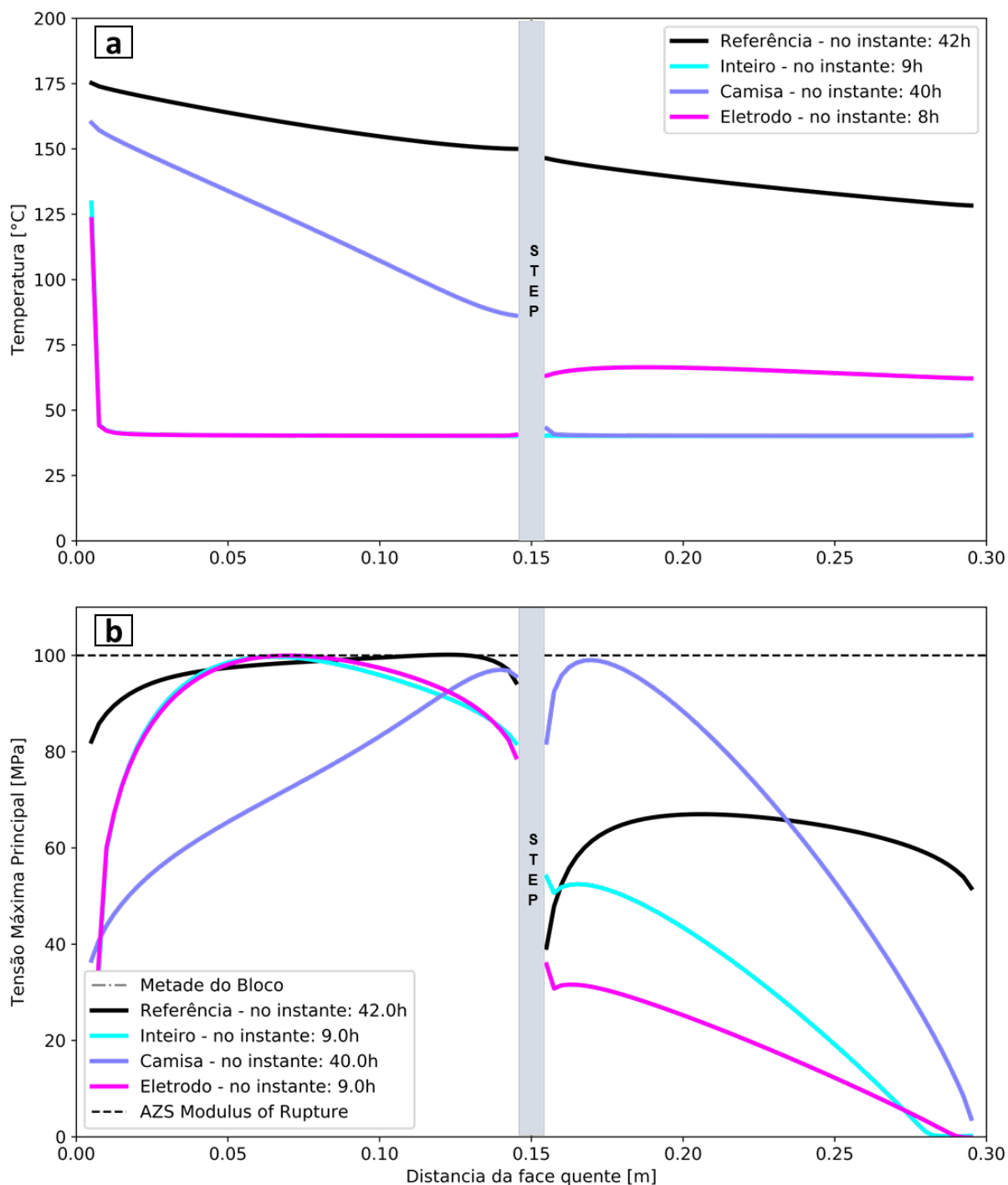


Figura 34 - Para os diferentes casos de refrigeração analisados: a) temperatura ao longo do furo e b) tensão máxima principal ao longo do furo.

A imposição de um resfriamento em qualquer parte do furo não foi eficaz do ponto de vista da fratura do bloco. Para todos os casos, o tempo para atingir a tensão máxima de fratura foi menor ou semelhante ao de referência. Além disso, a condição em que o resfriamento foi realizado na região de menor diâmetro (eletrodo), o tempo para atingir a tensão máxima principal foi reduzido quase 33 h, o que pode estar relacionado ao aumento dos gradientes térmicos nesta região e consequente aumento das tensões termomecânicas. Por outro lado, o resfriamento da camisa é interessante para a manutenção e vida útil do eletrodo, reduzindo a oxidação do material em temperaturas elevadas [63], [64].

6.2.2 Histórico de aquecimento

A Figura 35 apresenta os perfis de temperatura e a tensão máxima principal ao longo dos eixos do furo central (*path*) para os diferentes históricos térmicos analisados, referência e curvas 1-4, Figura 35-a) até e). Pode-se destacar que cada caso analisado apresentou um tempo distinto para atingir o valor de 100 MPa, sendo a curva 4 a que leva mais tempo para atingir o limite de resistência, dado pelo módulo de ruptura, 76 h. Além disso, é importante observar que as temperaturas e os perfis de tensão máxima principal no momento em que uma região do bloco atingiu 100 MPa foram os mesmos para todos os casos. As mudanças no tempo do platô e nas taxas de aquecimento não impediram a fratura do bloco, apenas a adiaram, o que não é um benefício do ponto de vista industrial, visto que um maior tempo seria gasto durante a etapa de aquecimento, limitando a disponibilidade produtiva do forno.

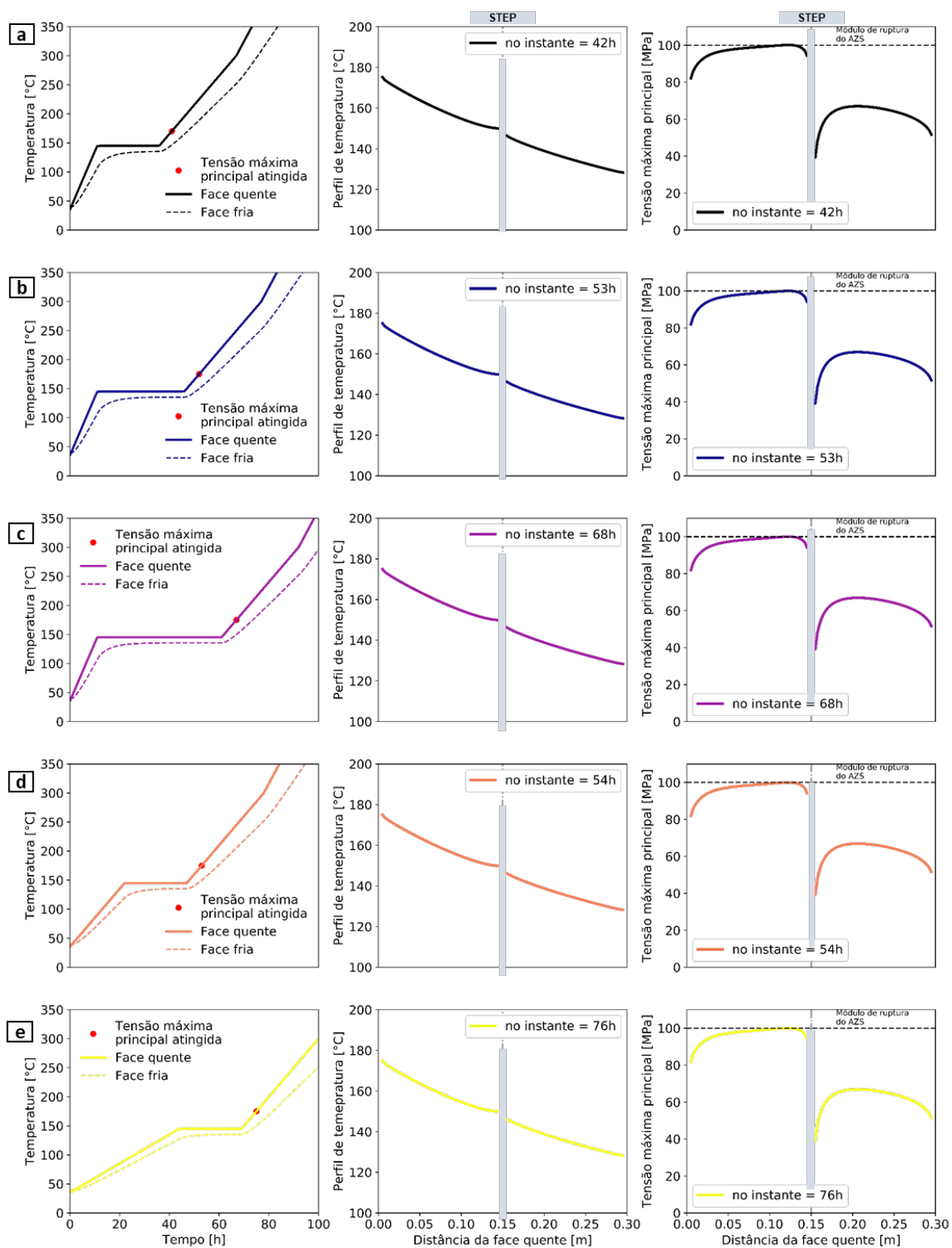


Figura 35 – Perfis de temperatura e de tensão máxima principal ao longo do path para as diferentes curvas de aquecimento: a) referência, b) curva 1, c) curva 2, d) curva 3 e e) curva 4.

6.2.3 Geometria do furo

Explorados os contextos em que a indústria pode ter uma ação mais direta na resolução do problema, a seguir são apresentados os resultados para diferentes configurações geométricas do furo do bloco, fatores muito associados à produção e possíveis usinagens. A Figura 36-a) mostra que o perfil térmico ao longo do eixo x do bloco na região do furo foi semelhante independentemente da geometria do furo, mostradas na Figura 21. Estes resultados podem estar relacionados com as condições de contorno impostas ao problema. O aquecimento na face quente foi considerado homogêneo e a superfície do furo adiabática para todos os casos, Tabela 2. Diferentes condições de contorno poderiam induzir uma mudança no perfil térmico com variações da geometria do furo.

Por outro lado, a mudança na geometria teve influência na tensão máxima principal, Figura 36-b). O tempo em que a tensão máxima atingiu o módulo de ruptura do AZS foi próximo da referência, 43 h para o diâmetro cônico e 44 h para o único. Entretanto, as posições em que elas ocorreram foram distintas. Para o caso cônico, o ponto crítico foi observado muito próximo da face quente, o que pode ser de interesse considerando alguns aspectos pós-fratura. Trincas mais próximas da face quente podem sofrer mecanismos de cicatrização devido à penetração do vidro líquido. Além disso, o revestimento do forno carregado com vidro fundido estará sob tração na face fria e sob compressão na face quente devido à pressão imposta pelo banho no bloco e ao gradiente de expansão térmica. Portanto, trincas próximas à face quente estariam sob compressão e tenderiam a ter seu processo de propagação retardado, e trincas na face fria estariam sob tração, o que contribui para a abertura e propagação da fratura. O que causa uma compensação do efeito da expansão do bloco que mostra valores mais altos perto da face quente do que da face fria, e consequente tração na face quente.

A análise aqui realizada considerou as dimensões externas não variáveis e o bloco como uma peça única. Entretanto, outros projetos de blocos poderiam ser investigados desde que não tivessem efeitos nas condições operacionais do forno. Por exemplo, blocos menores poderiam reduzir os níveis de tensão e atrasar o início da fratura. Alternativas geométricas para investigações posteriores também poderiam

considerar a divisão do bloco em duas partes (superior e inferior ao longo do furo), já que esta é a condição após a trinca se propagar ao longo do bloco.

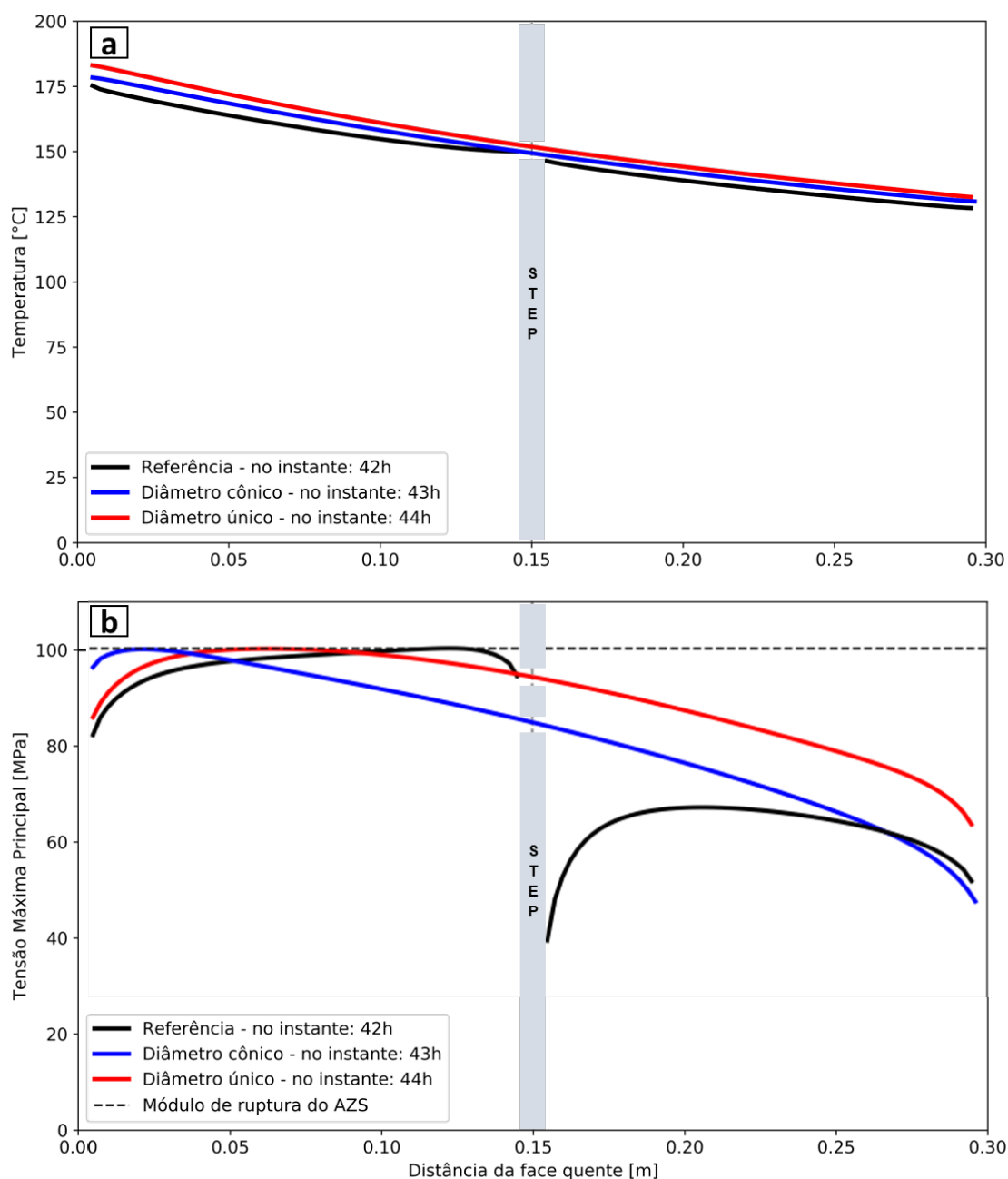


Figura 36 – a) Temperatura ao longo do furo para as diferentes geometrias de furo e b) tensão máxima principal ao longo do furo para as diferentes geometrias.

6.3 Resultados Corrosão via simulações termodinâmicas

A seguir são apresentados os resultados das simulações termodinâmicas dos refratários na faixa de temperatura de 1000 a 2000 °C. Nota-se na Figura 37-a) que a quantidade de líquido formado para as composições analisadas é semelhante até

1700°C, com exceção da composição E3 que após 1200°C já apresenta uma maior porcentagem de líquido do que as demais. Isto pode ser atribuído ao fato de esta ser uma composição mais rica em SiO₂, um componente com baixa temperatura de fusão. A composição M3, a com maior teor de ZrO₂, em contrapartida, é a que apresenta uma menor quantidade de líquido em faixas de temperatura mais altas (>1800°C). Em raciocínio análogo, sabe-se que a zircônia é o componente de maior temperatura de fusão e estabilidade em altas temperaturas. À 1450 °C, temperatura média no forno e considerada como a de uso, as composições analisadas apresentam aproximadamente 7.5 % de líquido, exceto a E3, com 20%, Figura 37-b).

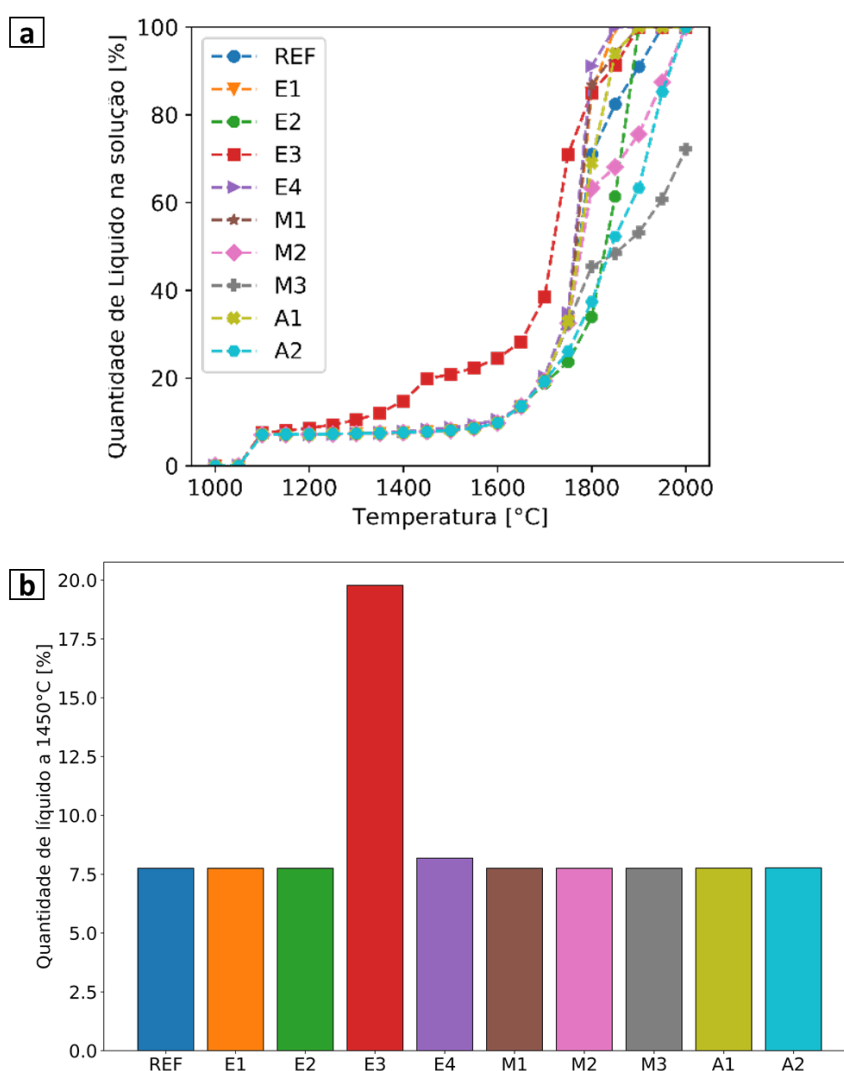


Figura 37 – a) Quantidade de líquido formado entre 1000-2000 °C e b) quantidade de líquido formado à 1450 °C.

O líquido é composto essencialmente de cinco óxidos, sendo eles, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Na₂O e NaAlO₂. A porcentagem de Na₂O na faixa estudada já é baixa, cabe

ressaltar que a temperatura de fusão do óxido de sódio é próxima de 1100 °C, o que leva a uma estabilidade termodinâmica no composto NaAlO_2 , inicialmente em 35%. Analisando a composição do líquido na faixa de 1000 a 2000°C, Figura 38, em temperaturas mais inferiores e até 1600 °C, o componente principal é SiO_2 com 60%. Em temperaturas mais elevadas, acima de 1800 °C nota-se uma maior porcentagem de Al_2O_3 , na faixa de 40-70%, e de zircônia, 15-50%.

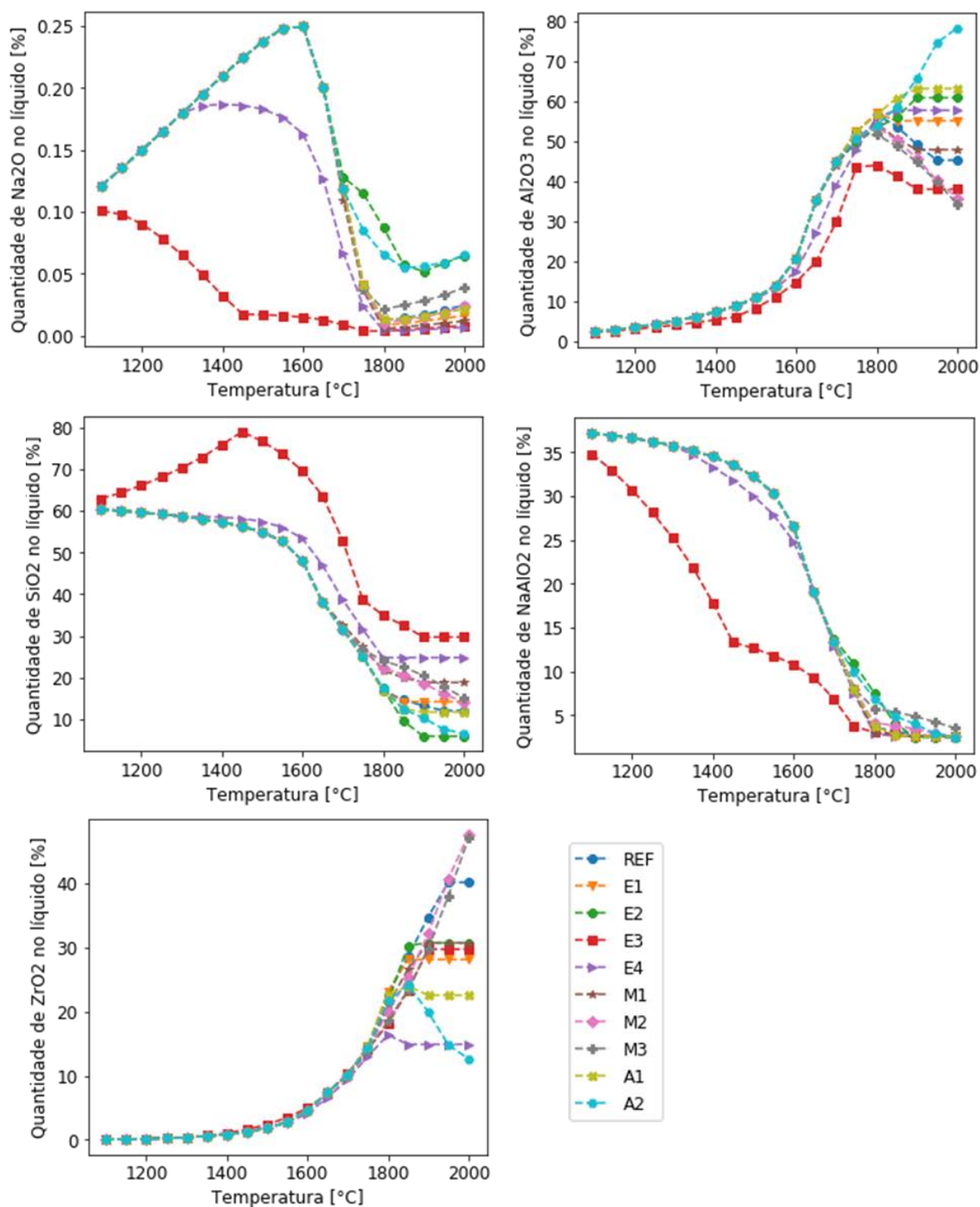


Figura 38 - Composição do líquido dos refratários puros na faixa de 1000-2000 °C.

À 1450°C, a composição dos líquidos formados é muito semelhante para todos os refratários analisados, Figura 39. A composição E3 é a única que exibe diferenças consideráveis, apresentando uma maior quantidade de líquido, 20%, sendo este rico em SiO₂, 85%.

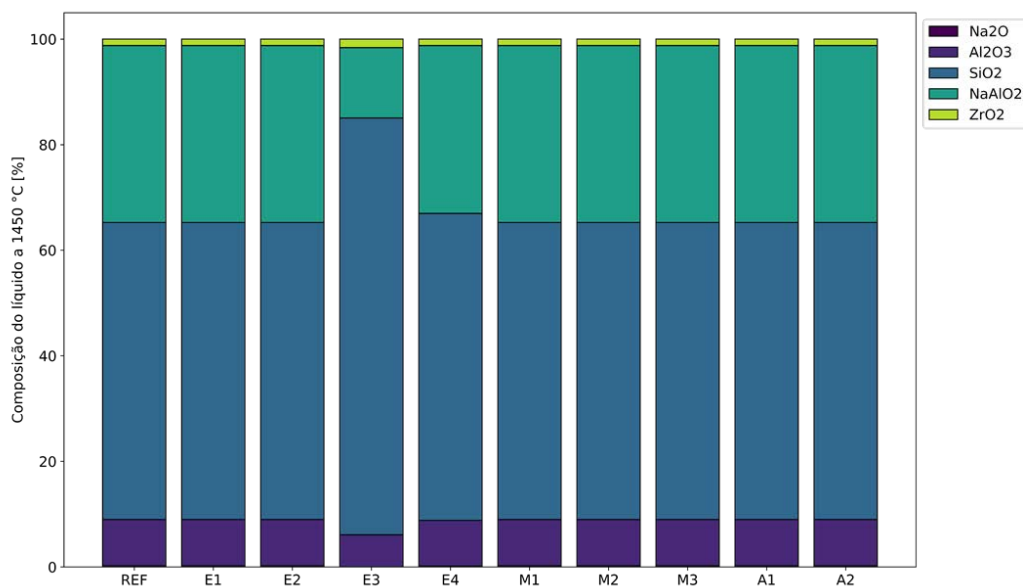


Figura 39 – Composição do líquido formado à 1450 °C.

6.3.1 Resultados da simulação do contato do refratário com o vidro

A seguir são apresentados os resultados da simulação do contato dos refratários com o agente corrosivo. Para o vidro a temperatura de fusão completa, *liquidus*, encontrada foi de 1157 °C, a temperatura de formação do primeiro líquido, *solidus*, de 744 °C, e a viscosidade estimada na temperatura de operação (1450°C) de 15 Pa.s. Os componentes presentes nesse líquido são apresentados na seção 5.3.

Com relação à quantidade de líquido formado, Figura 40-a), a composição M3 mostra quantidades superiores de líquido a baixas temperaturas, até aproximadamente 1100 °C. Entretanto, é a mais estável acima de 1400 °C, o que é de interesse na temperatura de operação considerada de 1450 °C.

A dissolução do refratário E3, com maior %wt de SiO₂ e menor %wt de Al₂O₃ em relação à referência, é maior que para as outras composições até 1400 °C, após esta temperatura, apresenta valor intermediário em comparação as demais composições. A dissolução do refratário REF a 1450 °C, Figura 40-b), é de cerca de 31%, isto é, apresenta uma porcentagem de líquido de 81%, sendo 50% do vidro e o adicional referente a dissolução dos componentes sólidos no contato.

O aumento da quantidade de zircônia aumenta a temperatura de formação de líquido e reduz a quantidade de líquido formado, por exemplo a M3 tem 70% após o contato com o vidro, ou seja, 20% de dissolução considerando que inicialmente tem-se 50% de líquido, isto devido a maior estabilidade química da zircônia em alta temperatura. Nesse sentido o refratário M3 apresentou os melhores resultados pela dissolução reduzida. Contudo é a composição com maior T_{solidus} , 2091 °C, a que leva a maiores temperaturas para sua produção.

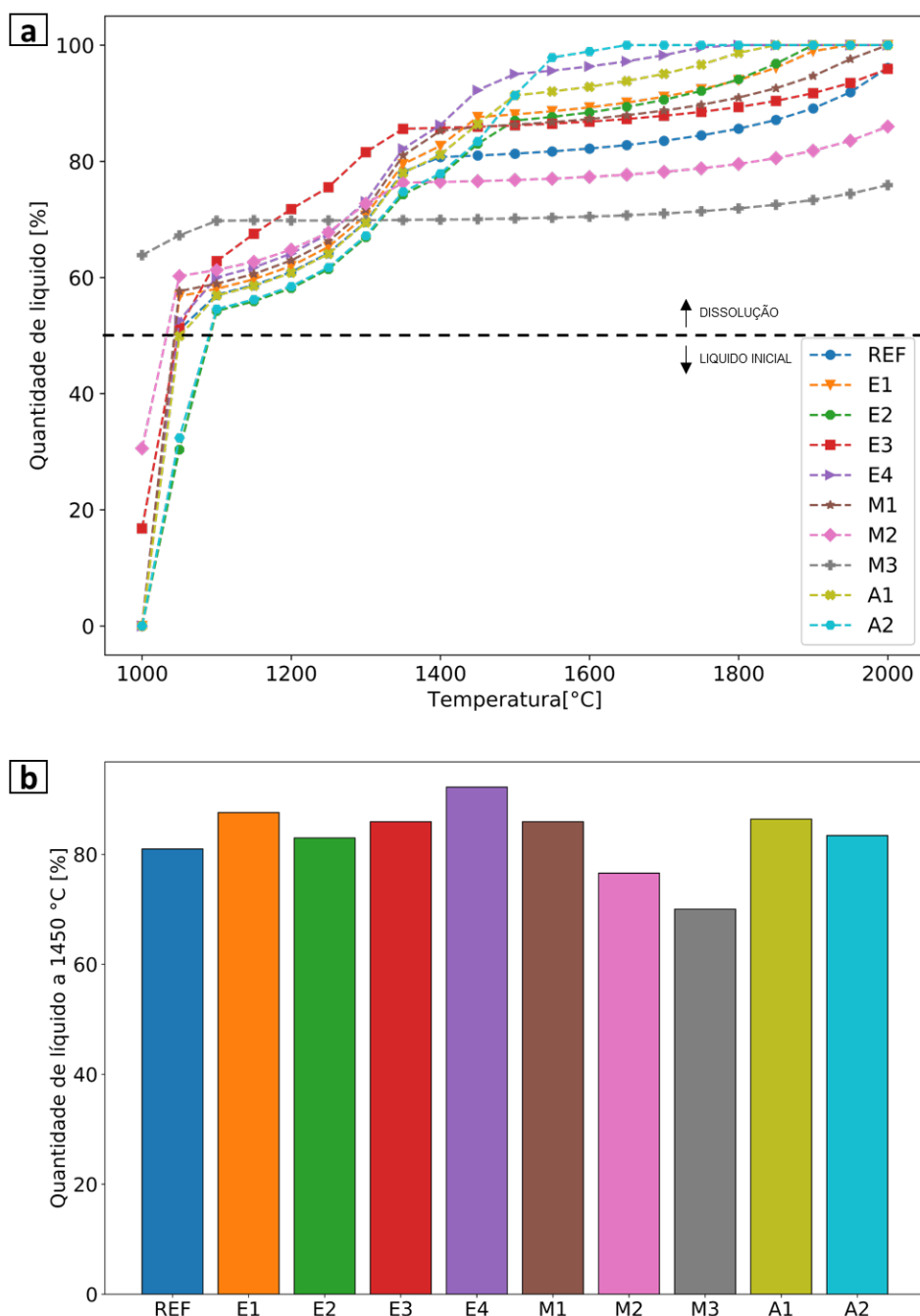


Figura 40 - Quantidade de líquido formado após contato entre o refratário e o vidro: a) na faixa de 1000-2000 °C; b) a 1450 °C.

A viscosidade é analisada entre 1400 °C e 1600 °C, que são as temperaturas de processo. Nota-se que a viscosidade do líquido após o contato com o refratário de referência encontra-se em uma faixa intermediária nas análises, Figura 41. A dissolução do refratário E3 resultou no líquido de maior viscosidade devido a fração dissolvida de SiO_2 e Al_2O_3 . À 1450°C, entre aqueles do primeiro grupo, grupo E, o líquido de menor viscosidade é o formado a partir do contato do vidro com o refratário E2. Do segundo grupo, M, tem-se aquele em contato com a composição M3 e por fim, do último, é aquele em contato com a composição A2. Todos apresentam menor viscosidade do líquido do que a referência.

Conforme as equações (27) e (28), tem-se uma influência direta da viscosidade do vidro na penetração e no coeficiente de difusão do banho no refratário. Desta forma, é interessante que no contato, a camada da interface seja de maior viscosidade, levando a um processo de penetração e corrosão reduzidos devido a uma “camada protetora” interfacial.

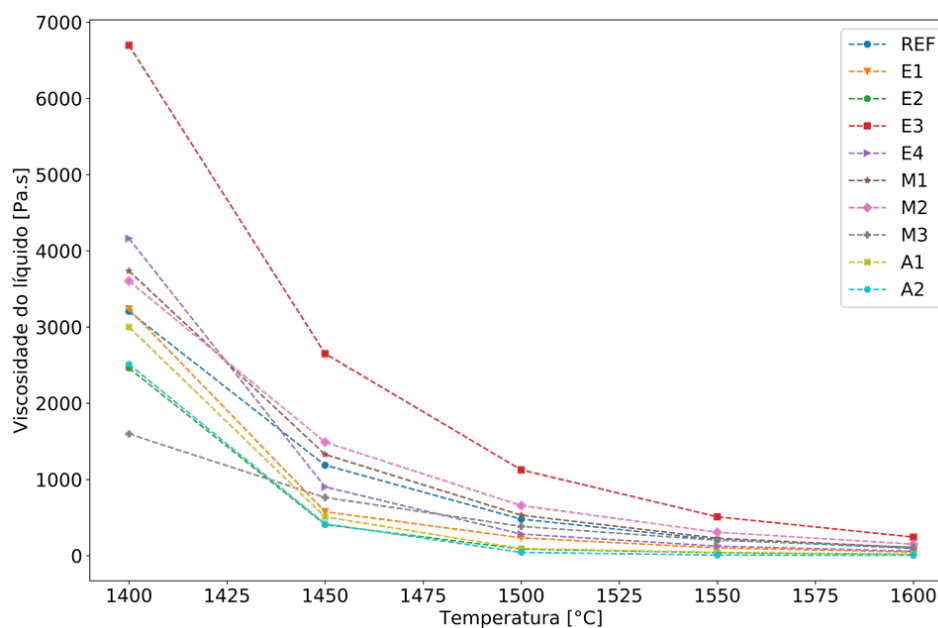


Figura 41 - Viscosidade do líquido formado a partir do contato do refratário com o vidro

As análises da composição do líquido resultante do contato do refratário com o vidro, Figura 42, mostram que o óxido NaAlO_2 encontra-se relativamente estável no líquido a 1450 °C, porém seu teor diminuiu com o aumento da temperatura. A composição M3 mostrou os maiores teores na temperatura de operação e menor variação na faixa analisada. Devido a menor decomposição do refratário no vidro, a composição M3 é a que apresenta a maior fração de NaAlO_2 , bem como Na_2O . Os

refratários E3 e M3 apresentaram os maiores valores de SiO_2 no líquido após o contato, enquanto o E2 e o A2 os menores teores. Os resultados mostram que das composições analisadas, a REF, E3, M1, M2 e M3 não estabilizaram a quantidade de ZrO_2 presente no líquido em temperaturas mais elevadas, devido a presença de fases sólidas de zircônia ainda não dissolvidas. As demais já indicavam que 100% dos componentes estavam líquidos.

A composição M3 apresentou o comportamento que se diferenciou das demais, com valores estáveis de CaO na faixa de temperatura analisada. Os outros refratários analisados mostram um aumento no teor de CaO em temperaturas baixas, que se estabiliza próximo a temperatura de operação, 1450 °C. É possível perceber que existe uma correlação entre a quantidade de Al_2O_3 presente no refratário e na composição. Assim a composição A2 é a que apresenta maiores porcentagens de Al_2O_3 na composição do líquido, e a composição M3, por outro lado, a menor porcentagem, se mostrando mais estável na faixa de temperatura analisada.

Como reportado na literatura por Manfredo [65], a tendência observada foi a elevada dissolução da alumina do refratário no líquido. A dissolução da alumina no vidro gera um novo líquido próximo a interface que está saturado em alumina e restringe a posterior dissolução/desgaste do revestimento cerâmico. Tal efeito é ainda mais significativo com o aumento da temperatura

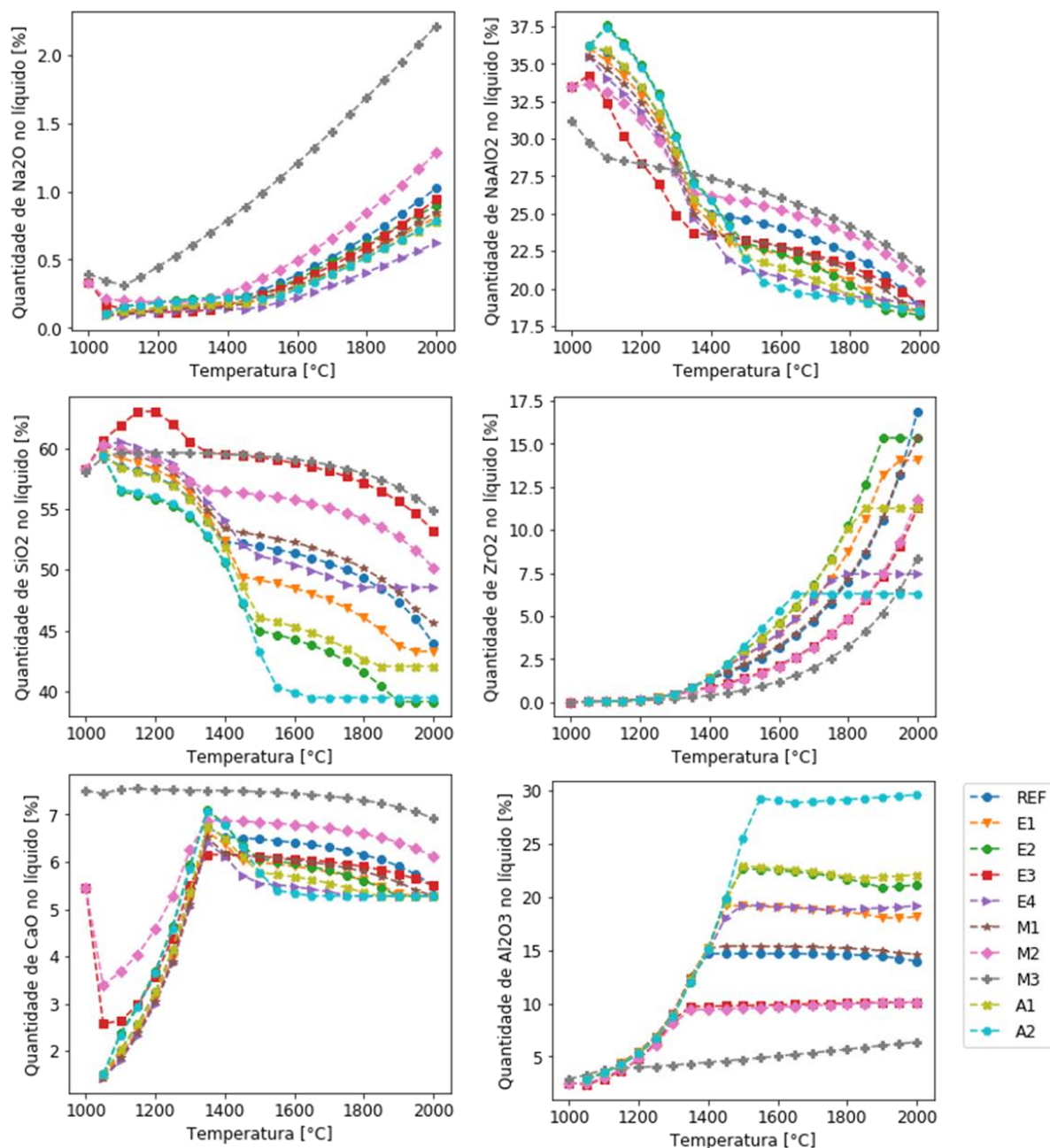


Figura 42 - Composição do líquido formado a partir da interação entre os refratários e o vidro na faixa de 1000-2000 °C.

6.3.2 Análise da renovação do vidro

Os resultados da composição do líquido formado a 1450 °C a partir da simulação do contato entre o vidro e os refratários REF, M1, M2 e M3 em seis ciclos de renovação do líquido são apresentados na Figura 43. Conforme observado anteriormente, na primeira interação, a composição do líquido para os refratários em questão é a mesma. Contudo após a primeira renovação do líquido nota-se um comportamento distinto para cada composição da solução. Isso pode ser atribuído às diferentes afinidades químicas entre as formulações refratárias e o novo líquido

formado, em que se tem um novo líquido com diferentes composições de acordo com a interação termoquímica com cada refratário. O refratário M3, por ser mais rico em ZrO_2 , é o que apresenta menor fração de zircônia na solução ao longo dos ciclos, isto é, esta fase é a mais estável em altas temperaturas em contato com o vidro.

Em geral, após o terceiro ciclo de renovação já se obtêm um processo de dissolução estabilizado, com uma taxa constante.

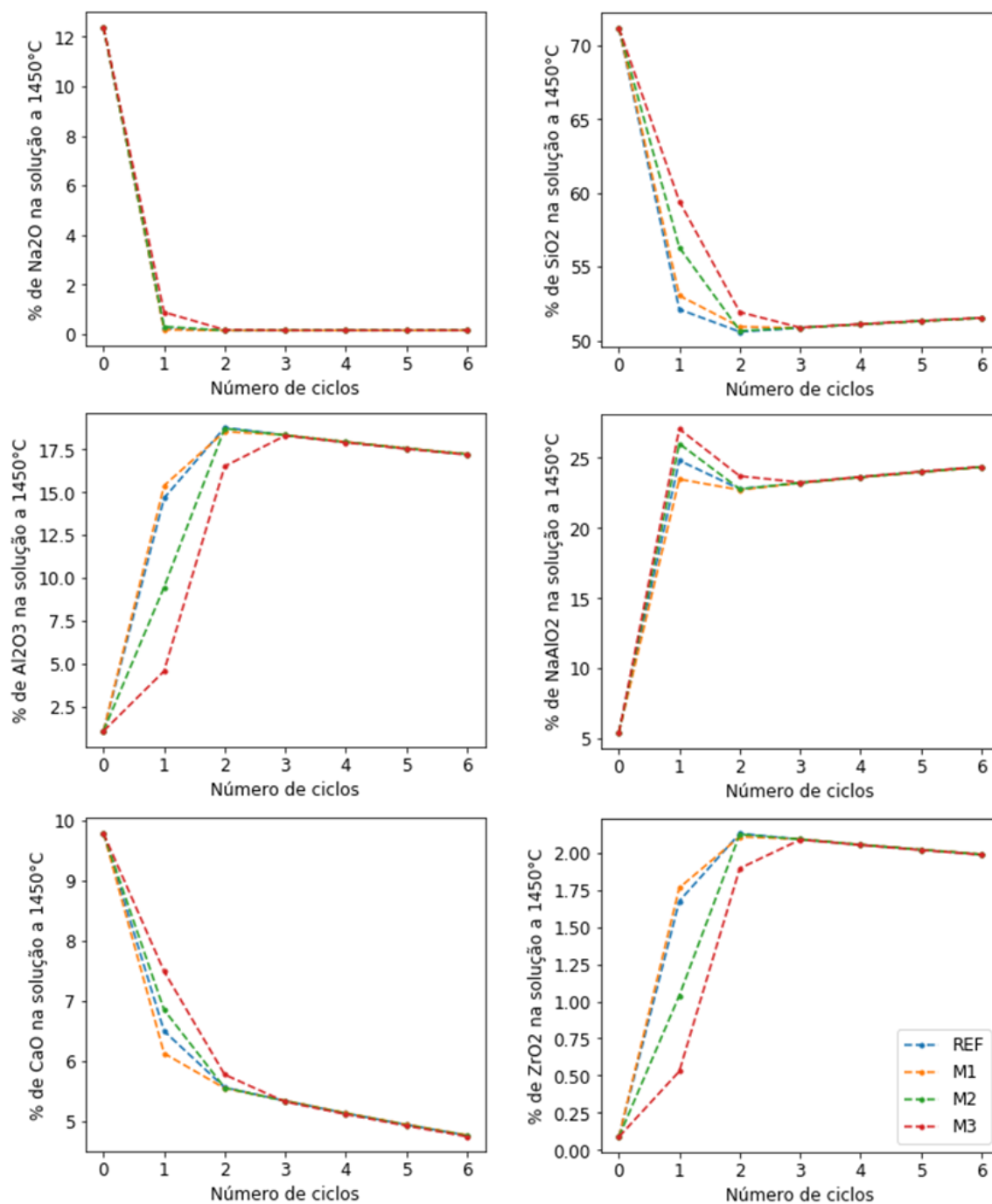


Figura 43 – Composição do líquido formado na renovação do vidro em contato com o refratário a 1450 °C em 6 ciclos.

Em relação a viscosidade do líquido a 1450 °C, Figura 44, a composição M3 apresenta uma menor viscosidade na primeira renovação do vidro e após há uma reversão, sendo a de maior viscosidade aquela na segunda renovação. Isso pode ser explicado pela taxa de variação de componentes no líquido, do passo 0 ao 1 a composição M3 é a que tem menor taxa de variação nos teores de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O e CaO, contudo, do passo 1 ao 2, é o que tem maior taxa de variação, perceptível pela inclinação das curvas na Figura 43. Pode-se dizer que existe uma maior taxa de decomposição em M3 entre os passos 1-2, até porque a dissolução em passos anteriores é menor.

A saturação do líquido é notada também na viscosidade, em que se tem uma convergência das curvas para todas as composições na terceira renovação do líquido, seguido por um aumento acentuado.

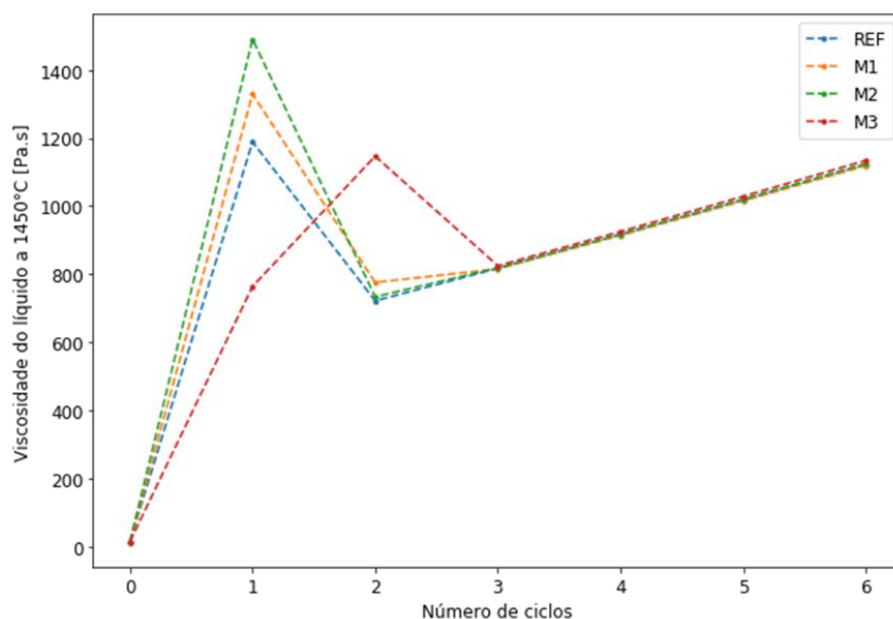


Figura 44 – Viscosidade do líquido na renovação do vidro em contato com o refratário a 1450 °C em 6 ciclos

Após as análises de corrosão de diferentes composições o material com maior porcentagem de zircônia em sua composição, M3, é um promissor candidato alternativo ao AZS. Desta forma, adicionalmente optou-se por um estudo complementar comparando o comportamento termomecânico do AZS e de uma composição comercial de alta zircônia (HZ).

6.3.3 Simulação termomecânica de Alta Zircônia (HZ)

Os resultados do perfil térmico e mecânico dos blocos de AZS e HZ coletados no centro do bloco ao longo do eixo x são comparados na Figura 45. O mapa de temperaturas, Figura 45-a), não mostra diferenças entre os dois materiais. Já em relação ao comportamento mecânico, a tensão máxima principal equivalente ao módulo de ruptura do material é atingida em 42 h para o AZS e em 39 h para o HZ, nas mesmas condições de contorno e iniciais.

No instante em que é atingida a tensão de 100 MPa, a temperatura da face quente em ambos os casos é relativamente baixa, aproximadamente 180 °C. Observando a variação das propriedades com a temperatura, a transformação de fases da zircônia ocorre em uma faixa de temperatura bem superior, não sendo o fator crítico neste caso. Considerando as condições de contorno e iniciais, em que se analisou o bloco com restrição total nas laterais, sugere-se que as tensões termomecânicas decorrentes da expansão do material, associadas ao projeto mecânico, em que se tem um furo concentrador de tensões, a expansão equivalente em baixas temperaturas já é suficiente para a tensão máxima principal atingir a tensão de ruptura do material em algum ponto do bloco. Tal verificação é válida considerando que na aplicação industrial não são observadas trincas visíveis nos blocos sem furo como é observado nos blocos com furo para suporte de eletrodo.

Do ponto de vista termomecânico não é de interesse a aplicação de blocos de HZ, considerando que este é um material de maior valor agregado e demanda maiores temperaturas de fusão, o que leva a custos mais elevados de produção dos blocos. Contudo, cabe ressaltar que do ponto de vista dos efeitos corrosivos ao longo do processo esta composição pode ser de interesse.

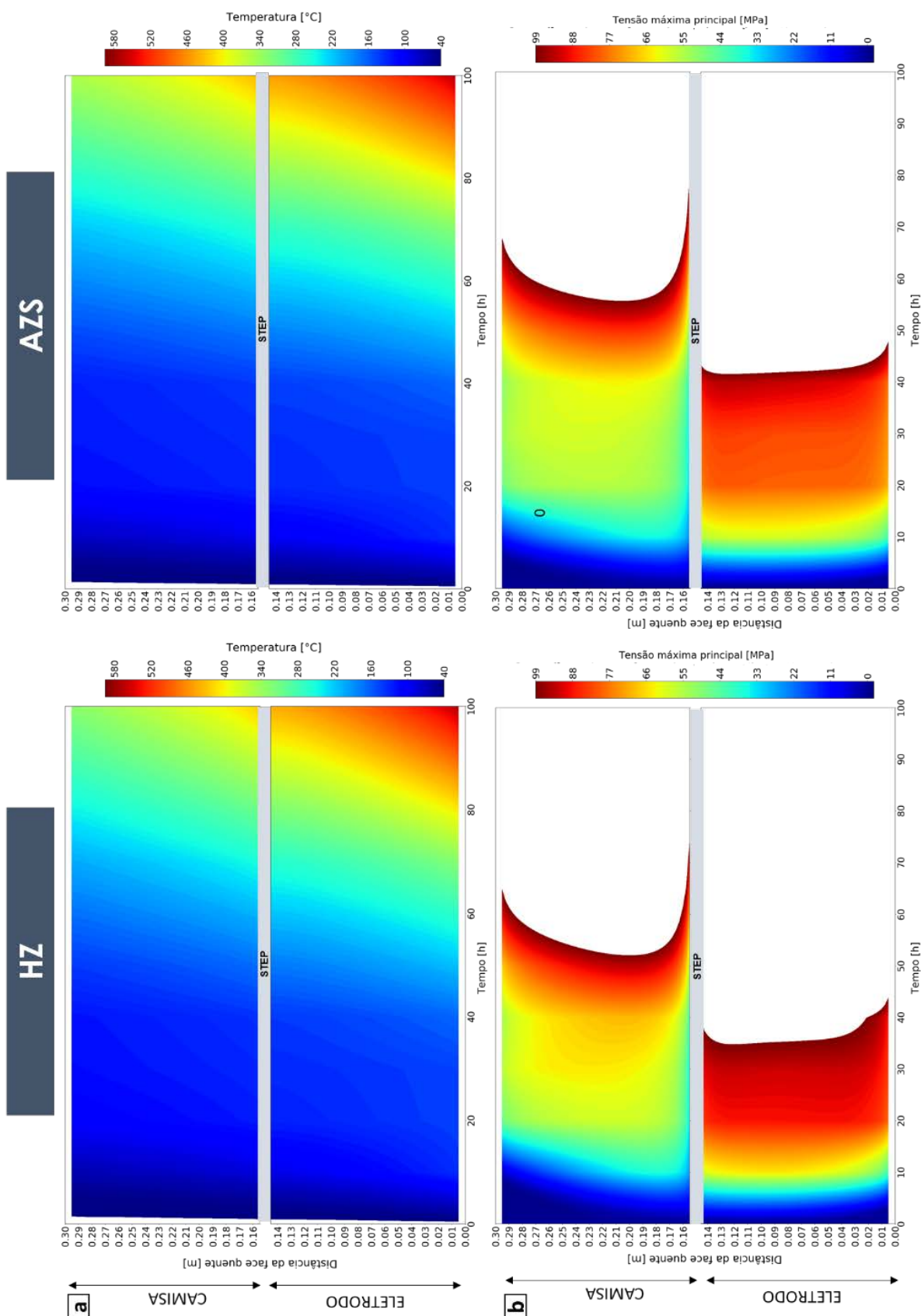


Figura 45 – Resultados das análises termomecânicas ao longo do path no eixo x no centro da camisa (furo de diâmetro maior) e do eletrodo (furo de diâmetro menor) para o HZ e AZS: a) perfil térmico e b) tensão máxima principal no bloco.

7 CONCLUSÕES

Neste projeto foi feita a análise via simulação computacional da fratura de blocos refratário de AZS com suporte para eletrodo, aplicado no revestimento lateral de fornos de fusão de vidro com o objetivo principal de entender os mecanismos que levam a redução da vida útil dos blocos. As análises foram realizadas em três frentes, sendo elas, comportamento térmico, mecânico e de corrosão. Com base em observações industriais, em que trincas visíveis são identificadas ainda no início da operação dos fornos, as simulações térmicas e mecânicas via método dos elementos finitos foram realizadas durante a etapa de aquecimento dos fornos, isto é, antes do início da operação de fusão do vidro. No caso das análises de corrosão, as simulações das reações termoquímicas entre o vidro e composições refratarias são de interesse, considerando que os processos de erosão e propagação de trincas são favorecidos.

Simulações termomecânicas de diferentes parâmetros do processo foram realizadas a fim de se propor caminhos para aumentar a vida útil dos fornos de fusão de vidro, tais como, projetos alternativos para o furo de suporte dos eletrodos, novas curvas de aquecimento e efeitos da refrigeração do eletrodo no refratário. Foi observado que a tensão máxima principal atingiu o limite de ruptura do bloco AZS aproximadamente 42 h após o início do aquecimento do forno a uma distância de 0,13 m da face quente. Com relação aos parâmetros de processos analisados, o sistema utilizado para refrigeração do eletrodo teve um efeito positivo somente para a vida útil do mesmo, reduzindo a oxidação do material. O estudo de diferentes cenários de aquecimento também indicou ser possível retardar o início da trinca, contudo ainda não impede o início da mesma durante o aquecimento do forno. De todas as análises, o melhor cenário alcançado foi o do projeto de um furo cônico utilizando a curva de aquecimento padrão. A mudança da geometria do furo afetou o campo de tensão principal máximo, sendo que para esta condição o tempo em que a tensão máxima principal atingiu o módulo de ruptura do AZS foi de 43 h, próximo ao da referência (42 h). Entretanto, o ponto crítico em que esta tensão máxima principal foi observada está localizado mais próximo da face quente. Nesta região, tem-se uma tendência de fechamento da trinca devido a maior probabilidade de estabilização da mesma quando o forno estiver em operação.

Os resultados das comparações das simulações termomecânicas entre o AZS e HZ são semelhantes, a tensão de ruptura do material foi atingida em 42 h e 39 h, respectivamente. Os resultados das análises mecânicas e térmicas mostram que

mudanças no perfil térmico do bloco, seja pela imposição de curvas de aquecimento distintas, refrigeração ou mudança de material, não levam a ganhos significativos no instante em que é atingida a tensão de ruptura.

No que diz respeito as análises de corrosão em contato com o vidro, nota-se uma relação direta entre a quantidade de zircônia e a temperatura de formação de líquido, o que reduz a quantidade de líquido formado. Por exemplo o contato do refratário M3 com o agente corrosivo tem 70% de líquido formado a 1450 °C, ou seja, 20% de dissolução, devido a maior estabilidade química da zircônia em alta temperatura, Figura 40. Nesse sentido o refratário M3 apresentou os melhores resultados pela menor dissolução no banho. Contudo é a composição com maior T_{solidus} o que leva a maiores temperaturas para produção dos blocos eletrofundidos. Adicionalmente, como há uma influência direta da viscosidade do vidro na penetração e no coeficiente de difusão do banho no refratário, é interessante que no contato, a camada da interface seja de maior viscosidade, levando a um processo de penetração e corrosão reduzidos. A dissolução do refratário E3 resultou no líquido de maior viscosidade devido a fração dissolvida de SiO_2 e Al_2O_3 . O melhor cenário é o de um balanço entre a viscosidade e quantidade de líquido formado. Deste ponto de vista a composição refrataria de referência, REF, atende de forma satisfatória.

Por fim, os resultados sugerem que os blocos refratários de AZS atendem a aplicação no revestimento de fornos de fusão de vidro nas frentes analisadas: corrosão, comportamento térmico e mecânico. O que fica evidente é que de fato o projeto do furo para suporte do eletrodo nas dimensões do bloco, atua como fator essencial para o início da trinca ainda no aquecimento, em aproximadamente 42 h. Vale notar que os estudos propostos só são válidos quando a tensão máxima principal for atingida em alguma região do bloco. Após o início da trinca, as simplificações e suposições assumidas para as simulações não são mais válidas. Portanto, este estudo fornece sugestões sobre os aspectos térmicos e mecânicos até a iniciação da trinca.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Fica como sugestão de trabalhos futuros estudos mais profundos da influência do projeto do bloco no início da fratura, bem como aqueles do comportamento após início da trinca, com análises referentes a tenacidade a fratura ou um comportamento da curva R que poderia retardar aumento da trinca e conseqüentemente prolongar a vida útil do bloco.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. L. Sass, *The substance of civilization: materials and human history from the Stone Age to the Age of Silicon*, 1th ed. Arcade, 2011. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=ASK9DgAAQBAJ>
- [2] C. Roser, *Faster, Better, Cheaper in the History of Manufacturing: From the Stone Age to Lean Manufacturing and Beyond*. Taylor & Francis, 2016. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=u4mKDQAAQBAJ>
- [3] J. Fourment and J. Fromentin, Fours de verrerie, *Techniques de l'ingénieur Chaudières et fours industriels*, vol. base docum, no. ref. article : be8848, 2000.
- [4] K. Selkregg, Fusion cast refractories: Roles of containment., *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 97, no. 2, pp. 21–28, 2018. Disponível: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=128014406&lang=pt-br&site=ehost-live&authtype=ip,cookie,uid>
- [5] F. A. G. van Dijk, Glass defects originating from glass melt/fused cast AZS refractory interaction, Technische Universiteit Eindhoven, 1994. doi: 10.6100/IR417346.
- [6] R. Heidrich and A. Gupta, Fused cast AZS glassy phase exudation: intrinsic or pathologic property?, *RHI Bulletin*, pp. 24–28, 2011.
- [7] B. Izmirlioglu and Ş. Yilmaz, Glass melting furnace refractories and refractory related defects, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 50, pp. 404–410, 2015.
- [8] B. H. W. S. de Jong, R. G. C. Beerkens, P. A. Nijnatten, and E. le Bourhis, Glass, 2. Production, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. doi: 10.1002/14356007.o12_o08.
- [9] F. S. Thompson and H. M. Kraner, Refractories for the manufacture of glass, *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 25, no. 8, pp. 856–864, 1933, doi: 10.1021/ie50284a007.
- [10] A história do vidro. Disponível: <https://www.cebrace.com.br/#!/enciclopedia/interna/a-historia-do-vidro>. Acessado em 14 de setembro de 2020.
- [11] J. Parker, Evolução dos refratários de fornos de fusão de vidro – ABCERAM, 2018. Disponível: <https://abceram.org.br/comissao-de-vidros/gotas-de->

vidro/evolucao-dos-refratarios-de-fornos-de-fusao-de-vidro/. Acessado em 16 de setembro de 2020.

- [12] M. Hubert, Industrial glass processing and fabrication, *Springer Handbook of Glass*, J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 1195–1231. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1_34.
- [13] F. V. N. Tooley, *The handbook of glass manufacture: a book of reference for the plant executive, technologist, and engineer*, no. v. 2. 1974. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=gNNTAAAAMAAJ>
- [14] V. Gottardi, Refractories for the glass industry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 80, no. 1–3, pp. 93–102, 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90382-0.
- [15] S. Li, A comprehensive introduction to float glass furnace: melting furnace, 2016. Disponível: <https://www.linkedin.com/pulse/comprehensive-introduction-float-glass-furnace-melting-stella-li/>. Acessado em 18 de novembro de 2020.
- [16] S. D. George, M. Cronje, and S. M. Farn, Modelling high temperature refractory structures for the glass furnace, *Advances in Science and Technology*, vol. 45, pp. 2308–2315, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/ast.45.2308.
- [17] S. Postrach, Refractory solutions for the new challenges in glass furnace construction. Disponível: <https://www.researchgate.net/publication/272085677>. Acessado em 21 de outubro de 2020.
- [18] H. A. Schaeffer, Scientific and technological challenges of industrial glass melting, *Solid State Ionics*, vol. 105, no. 1–4, pp. 265–270, 1998, doi: 10.1016/s0167-2738(97)00478-5.
- [19] M. Velez, J. Smith, and R. E. Moore, Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods, *Cerâmica*, vol. 43, no. 283–284, pp. 180–184, 1997, doi: 10.1590/s0366-69131997000400006.
- [20] R. A. Rahimi, A. Ahmadi, S. Kakooei, and S. K. Sadrnezhad, Corrosion behavior of ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ refractories in lead silicate glass melts, *J Eur Ceram Soc*, vol. 31, no. 5, pp. 715–721, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.022.
- [21] M. B. Remizov, P. v Kozlov, A. A. Kazadaev, V. P. Medvedev, and V. L. Malinkovich, Corrosion testing of baddeleyite-corundum and chromium oxide materials in aluminum phosphate glass melts., *Refractories & Industrial Ceramics*, vol. 59, no. 1, pp. 1–5, 2018. Disponível: <http://10.0.3.239/s11148-018-0171-y>

- [22] A. M. Guzmán, D. I. Martínez, and R. González, Corrosion-erosion wear of refractory bricks in glass furnaces, *Engineering Failure Analysis*, vol. 46, pp. 188–195, 2014, doi: 10.1016/j.engfailanal.2014.09.003.
- [23] N. I. Min'ko and V. M. Nartsev, Effect of the glass composition on corrosion of zirconium-containing refractories in a glass-melting furnace (a review), *Glass and Ceramics*, vol. 64, no. 9–10, pp. 335–342, 2007, doi: 10.1007/s10717-007-0084-6.
- [24] B. Fleischmann, Fused cast AZS refractory materials - structure and structural changes during application, 2010.
- [25] V. Y. Dzyuzer, Electrofused AZS refractories for high-capacity glass-founding furnaces, *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 54, no. 4, pp. 304–306, 2013, doi: 10.1007/s11148-013-9598-3.
- [26] A. M. Guzmán and P. Rodríguez, Characterization of ceramic materials for use in the manufacture of AZS refractory bricks, *Materials Technology*, vol. 19, no. 4, pp. 234–236, 2004, doi: 10.1080/10667857.2004.11753090.
- [27] Y. Zhang and J. Zhang, First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia, *Materials Today: Proceedings*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 44–54. doi: 10.1016/j.matpr.2014.09.011.
- [28] S. Block, J. A. H. Jornada, and G. J. Piermarini, Pressure-temperature phase diagram of zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 9, pp. 497–499, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15817.x.
- [29] H. G. Scott, Phase relationships in the zirconia-yttria system, *Journal of Materials Science*, 1975, doi: 10.1007/BF01031853.
- [30] T. Asokan, Microstructural features of fusion cast Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ refractories, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 343–345, 1994, doi: 10.1007/BF00420793.
- [31] B. Fleischmann, Fused cast AZS refractory materials - structure and structural changes during application, *Refractories Worldforum*, vol. 2, 2010.
- [32] E. Yeugo Fogaing, M. Huger, and C. Gault, Elastic properties and microstructure: study of two fused cast refractory materials, *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1843–1848, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.149.
- [33] F. P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentos de transferência de calor e massa*. 2008. doi: 10.1186/1471-2407-8-229.

- [34] Y. A. Çengel, *Transferência de Calor e Massa*, 3th ed. 2009.
- [35] R. Alberto *et al.*, Determinação de densidade real em cerâmicos, 2016.
- [36] W. Buck and S. Rudtsch, Thermal Properties, *Springer Handbook of Metrology and Testing*, H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 453–483. doi: 10.1007/978-3-642-16641-9_8.
- [37] D. de Faoite, D. J. Browne, F. R. Chang-Díaz, and K. T. Stanton, A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics, *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 10, pp. 4211–4235, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6140-1.
- [38] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2007. doi: 10.1039/9781847551160.
- [39] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. New York: JOHN WILEY & SONS LTD, 2013.
- [40] R. E. Loehman, *Characterization of ceramics*. Momentum Press, 2010. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=s9NI9sGrKRkC>
- [41] N. E. Dowling, K. S. Prasad, and R. Narayanasamy, *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*. Pearson, 2012. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=OrlxMAEA CAAJ>
- [42] F. P. Beer, E. R. Johnston, J. T. DeWolf, and D. F. Mazurek, *Mecânica dos materiais*, 5th ed. McGraw Hill Brasil, 2011. Disponível: <https://books.google.com.br/books?id=oYAcxW5iqbIC>
- [43] W. F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials*, 2th ed. Cambridge University Press, 2009. doi: 10.1017/CBO9780511810923.
- [44] P. Sengupta, *Refractories for the Chemical Industries*. Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-61240-5.
- [45] J. Fish and T. Belytschko, *A first course in finite elements*. 2007. doi: 10.1002/9780470510858.
- [46] P. I. B. G. B. Pelissari, R. A. Angélico, V. R. Salvini, D. O. Vivaldini, and V. C. Pandolfelli, Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications, *Ceramics International*, vol. 43, no. 16, pp. 13356–13363, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.035.

- [47] G. Li, J. Liu, G. Jiang, and H. Liu, Numerical simulation of temperature field and thermal stress field in the new type of ladle with the nanometer adiabatic material, *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1177/1687814015575988.
- [48] P. Platt, P. Frankel, M. Gass, R. Howells, and M. Preuss, Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 454, no. 1–3, pp. 290–297, 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.08.020.
- [49] M. C. de Carvalho, D. R. Oliveira, G. C. Rusky, B. C. Pinheiro, J. A. da S. Souza, and E. M. Braga, Computational Simulation of Ladles of steelmaking, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 11, pp. 138–145, 2014.
- [50] M. F. Santos *et al.*, Enhanced numerical tool to evaluate steel ladle thermal losses, *Ceramics International*, vol. 44, no. 11, pp. 12831–12840, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.092>.
- [51] B. Glaser, M. Görnerup, and D. Sichen, Thermal modelling of the ladle preheating process, *Steel Research International*, vol. 82, no. 12, pp. 1425–1434, 2011, doi: 10.1002/srin.201100198.
- [52] A. Gastón, G. S. Sarmiento, and J. S. S. Begnis, Thermal analysis of a continuous casting tundish by an integrated FEM code, *Latin American Applied Research*, vol. 38, no. 3, pp. 259–266, 2008.
- [53] K. Madi *et al.*, Finite element simulations of the deformation of fused-cast refractories based on X-ray computed tomography, *Computational Materials Science*, vol. 39, no. 1 SPEC. ISS., pp. 224–229, 2007, doi: 10.1016/j.commatsci.2006.01.033.
- [54] S. L. Cockcroft, J. K. Brimacombe, D. G. Walrod, and T. A. Myles, Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production: part II, development of thermo-elastic stress model, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 6, pp. 1512–1521, 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb09750.x.
- [55] M. Boussuge, Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: the french programme PROMETHEREF, *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 12, pp. 4069–4078, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2534-0.
- [56] K. J. Bathe, *Finite Element Procedures*, 2 ed. 1996.

- [57] A. P. Luz and V. C. Pandolfelli, Thermodynamic simulation and its application to evaluate the performance of refractory materials, *Ceramica*, vol. 57, no. 343, pp. 294–304, 2011, doi: 10.1590/S0366-69132011000300007.
- [58] Technical datasheet fused cast AZS ER 1711 RT. Saint Gobain SEFPRO.
- [59] S. L. Cockcroft, Thermal stress analysis of fused-cast Monofrax-S refractories, University of British Columbia, 1990. doi: 10.14288/1.0078498.
- [60] Technical datasheet insulating brick RI-1413. Togni Materiais Refratários, 2018.
- [61] Technical datasheet insulating brick T-2638/6. Togni Materiais Refratários, 2006.
- [62] L. Petroni, M. Boussuge, and D. Ryckelynck, Numerical simulation of the cooling-down of high-zirconia fused-cast refractories, *J Eur Ceram Soc*, vol. 32, pp. 3941–3947, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.004.
- [63] W. Liu, Optimization of Molybdenum Electrodes for Glass Melting, 2015. Disponível: <https://digital.wpi.edu/show/6t053g19p>
- [64] W. Simader and H. Walser, Glass tank reinforcements, *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 49, no. 3, pp. 243–252, 2008, doi: 10.1002/9780470294772.CH17.
- [65] L. J. Manfredo and R. N. McNally, The corrosion resistance of high ZrO₂ fusion-cast Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ glass refractories in soda lime glass, *Journal of Materials Science*, vol. 19, no. 4, pp. 1272–1276, 1984, doi: 10.1007/BF01120038.

APÊNDICE A

Algoritmo para a obtenção da curva do Módulo de Young em função da temperatura para inserção no Abaqus/CAE 6.14-1© Dessault Systèmes Simulia Corp a partir dos pontos extraídos pelo *WebPlotDigitizer v4.4*.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.interpolate import UnivariateSpline

data_orig = np.loadtxt('young_final.txt')
data = np.loadtxt('young_final2.txt')

temp = []
temp.append(data[0,0])
young = []
young.append(data[0,1])
for k,T in enumerate(data[:,0]):
    if (T > temp[-1]):
        temp.append(T)
        young.append(data[k,1])
temp = np.array(temp)
young = np.array(young)

temp_abq = np.sort(np.concatenate((np.linspace(temp[0], temp[-1], 500), np.linspace(1120,1180,300))))
young_abq = np.interp(temp_abq, temp, young)

fcn = UnivariateSpline(temp, young, k=3)
young_abq = fcn(temp_abq)

plt.close('all')
plt.plot(data_orig[:,0], data_orig[:,1], '.k')
plt.plot(temp, young, 'or', label='points used for the smooth')
plt.plot(temp_abq, young_abq, '-b', label='smooth')
plt.xlabel('Temperatura [°C]')
```

APÊNDICE B

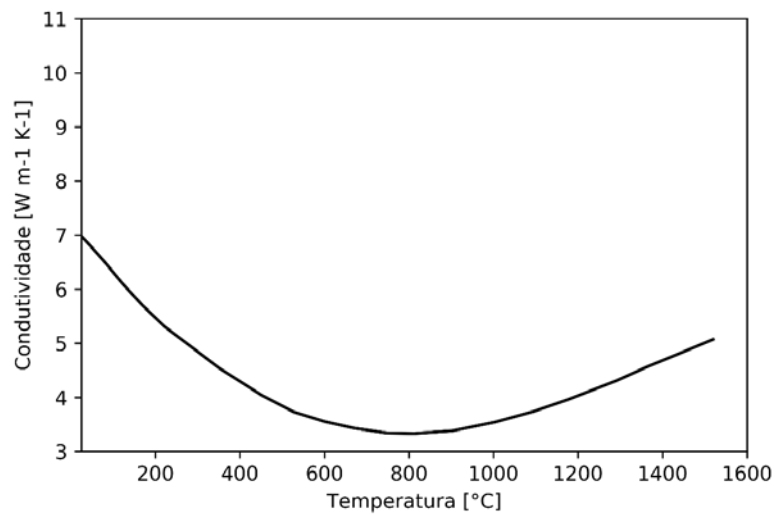


Figura 46 - Curva de condutividade térmica do AZS adaptada da base de dados do material

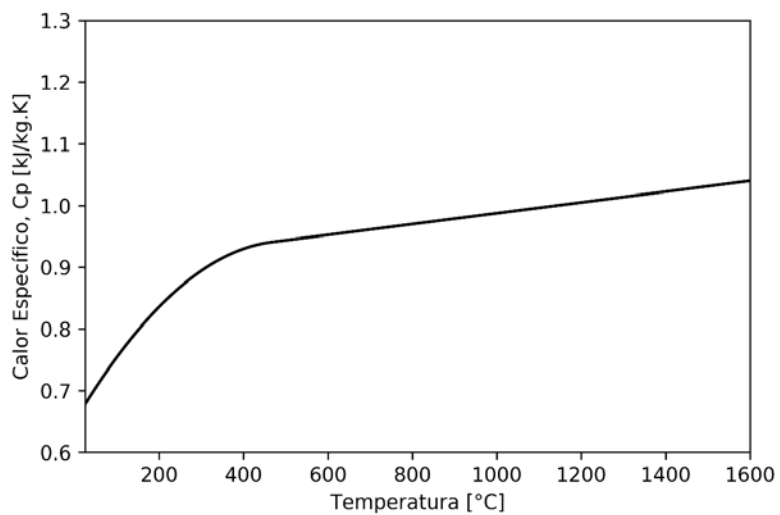


Figura 47 - Calor específico do AZS. Adaptado de [54]

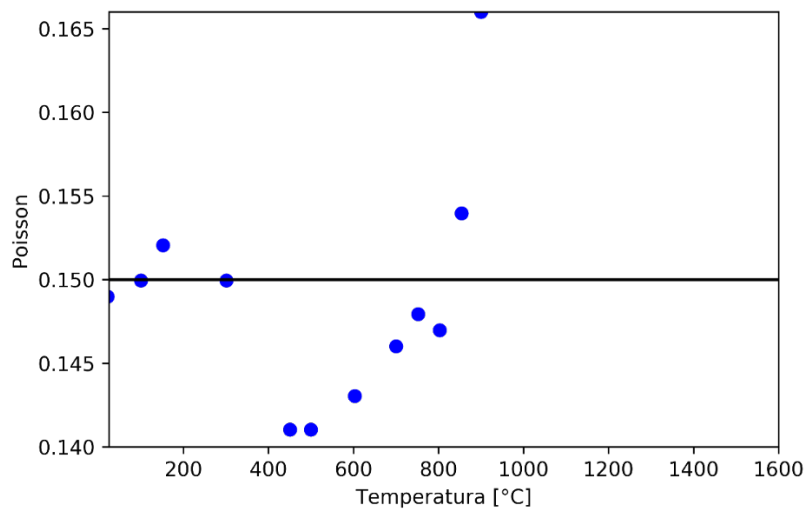


Figura 48 - Coeficiente de Poisson do AZS. Adaptado de [59].