



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**"Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C"**



**Autor: Geraldo Majela de Sá**  
**Orientador: Prof. Antônio Valadão Cardoso**



**Abril de 2007**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Geraldo Majela de Sá

"Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Antônio Valadão Cardoso

Ouro Preto, abril de 2007

S111e Sá, Geraldo Majela de.  
Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de  $Al_2O_3$ -SiC-C [manuscrito] /Geraldo Majela de Sá. – 2007.  
xxii, 94f.: il. color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Valadão Cardoso.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Materiais refratários - Teses. 2. Antioxidantes - Teses. 3. Resinas fenólicas - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 66.094.38

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**“Efeito dos Antioxidantes Metálicos e da Resina Fenólica nas Propriedades de Refratários de  $Al_2O_3$ -SiC-C”**

**Autor(a): Geraldo Majela de Sá**

Dissertação defendida e aprovada, em 09 de abril de 2007, pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Antônio Valadão Cardoso (DSc) - Orientador  
REDEMAT / Centro Tecnológico de Minas Gerais



---

Engº Alamar Kasan Duarte (DSc)  
Magnesita S/A



---

Engº Luís Augusto Marconi Scudeller (DSc)  
USIMINAS-Usinas Minas Gerais S/A



---

Prof. André Barros Cota (DSc)  
REDEMAT / Universidade Federal de Ouro Preto / DEFIS

## DEDICATÓRIA

*A Deus pelo ato de viver desfrutando as oportunidades da vida.*

*A minha esposa Isleide e meus filhos Sarah, Lara e Igor que souberam compreender o sentido de minha luta, transmitindo seus entusiasmos e estímulos a mim na realização deste mestrado.*

*Ao meu pai José Mozart e minha mãe Maria Dalva que me trouxeram à vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade estimulando e apoiando os meus sonhos e me enchendo de bênçãos a cada pequena conquista.*

*"O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem, mas o homem sábio é um criador de valores que não existem e que ele faz existir."*

*A. Einstein*

## **AGRADECIMENTOS**

À Usiminas e à REDEMAT pela oportunidade de participar do Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao meu orientador professor D.Sc. Antônio Valadão Cardoso que, com sua dedicação incondicional e competência, orientou e estimulou seu aluno ao desenvolvimento deste projeto e conseqüente crescimento pessoal.

À Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, especialmente aos Engenheiros Eduardo Avelar Tonelli, Superintendente do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento e Geraldo Timótheo Rocha, Gerente dos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento, por disponibilizar os recursos dos laboratórios da Usiminas para o aprofundamento deste estudo.

À Superintendência de Manutenção e Oficinas da Usiminas, especialmente aos Engenheiros Lauro Vilas Boas, Superintendente de Manutenção e Oficinas, e Epitácio Pessoa Ponce de Lion, Gerente de Manutenção de Refratários e Civil por incentivar o desenvolvimento de seus colaboradores.

Aos colegas da Usiminas Braulo Silvano Hemétrio, Alairton José Valadares, Engenheiro M.Sc. Fábio Duarte dos Santos, Margarida Maria Kokke, Afonso Pereira Salgado, Eduardo Torres de Lima, Marcelo Aguiar Godinho, João Filipe Cavalcanti Leal, Leiziane Vasconcelos Toledo, José Márcio da Silva e Márcio José Veríssimo pela participação, colaboração e ajuda na elaboração desta dissertação.

Ao colega Engenheiro M.Sc. Marco Antônio Quintela pelo apoio, estímulo e disponibilidade para as discussões, sugestões e revisões desta dissertação.

Aos colegas do programa de pós-graduação da REDEMAT que me acolheram com afeto e amizade.

À Magnesita, em especial ao Engenheiro D.Sc. Modestino Alves de Melo Brito e Engenheiro D.Sc. Carlos Pagliosa Neto pela formulação e disponibilização dos refratários estudados, bem como pelo apoio e estímulo dado a este desenvolvimento.

Aos meus familiares mais próximos que nos últimos anos tiveram prejudicado o nosso convívio em razão da realização deste mestrado.

A todos os colegas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto.

Aos professores da REDEMAT pela amizade dedicada a mim e pela clareza e competência com que transmitiram aos mestrandos deste programa o conhecimento teórico necessário.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1</b>	<b>Cenário dos refratários para carro torpedo na Usiminas</b>	<b>3</b>
<b>3.2</b>	<b>O Sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C</b>	<b>5</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Efeito do carbono no refratário</b>	<b>6</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Efeito do SiC no refratário</b>	<b>9</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Efeito do alumínio no refratário</b>	<b>10</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Efeito do silício no refratário</b>	<b>13</b>
<b>3.3</b>	<b>Ligantes</b>	<b>16</b>
<b>3.4</b>	<b>Mecânica de fratura</b>	<b>19</b>
<b>3.5</b>	<b>Resistência ao choque térmico</b>	<b>23</b>
<b>3.6</b>	<b>Mecanismos de desgaste e lascamento</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparação dos corpos-de-prova</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Tratamento térmico dos corpos-de-prova</b>	<b>39</b>
<b>4.3</b>	<b>Propriedades à temperatura ambiente</b>	<b>40</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Composição de fases</b>	<b>40</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Análise ceramográfica</b>	<b>40</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Densidade de massa aparente e porosidade aparente</b>	<b>41</b>
<b>4.4</b>	<b>Propriedades em altas temperaturas</b>	<b>41</b>



4.4.1	Expansão térmica	42
4.4.2	Resistência à flexão à quente	42
4.4.3	Resistência à oxidação	42
4.4.4	Choque térmico	43
4.4.5	Resistência ao ataque por escória	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1	Composição de fases e ceramografia	47
5.2	Densidade de massa aparente e porosidade aparente	50
5.3	Resistência à flexão à quente	54
5.4	Oxidação	57
5.5	Choque térmico	58
5.6	Ataque por escória	64
6	CONCLUSÕES.....	68
7	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	71
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Evolução da campanha do revestimento refratário para carros torpedo entre janeiro de 1998 e abril de 2006. ....	3
Figura 3.2 - Evolução do consumo específico de refratário para carros torpedo entre janeiro de 1998 e abril de 2006. ....	3
Figura 3.3 - Fotografia da superfície de um revestimento refratário para carro torpedo (Usiminas), após 147000t de gusa transportado, evidenciando trincas e lascamento dos tijolos de $Al_2O_3$ - SiC - C. ....	4
Figura 3.4 - Representação esquemática evidenciando a finalidade dos diferentes componentes nos tijolos do sistema $Al_2O_3$ - SiC - C <sup>[1]</sup> . ....	6
Figura 3.5 - Espécies gasosas envolvidas na decomposição térmica da resina fenólica <sup>[6]</sup> . ....	7
Figura 3.6 - Efeitos do teor e tamanho da grafita na resistência à corrosão de tijolos de $Al_2O_3$ - C <sup>[7]</sup> . ....	8
Figura 3.7 - Representação esquemática da microestrutura de tijolos de $Al_2O_3$ - C <sup>[7]</sup> . ....	8
Figura 3.8 - Módulo de elasticidade de tijolos de $Al_2O_3$ - C em função do teor de grafita, parametrizado pelo tamanho da grafita <sup>[7]</sup> . ....	8
Figura 3.9 - Quantidade do SiC, porosidade aparente e resistência à compressão à temperatura ambiente ao longo de um tijolo de $Al_2O_3$ - SiC - C para carro torpedo após 613 viagens <sup>[1]</sup> . ....	10
Figura 3.10 - Modificações do Al na coexistência com o $C_{(s)}$ , $CO_{(g)}$ e $N_{2(g)}$ durante o aquecimento do sistema <sup>[10]</sup> . ....	10
Figura 3.11 - Evolução da densidade de massa aparente em função da temperatura de tratamento térmico de diferentes sistemas <sup>[16]</sup> . ....	14
Figura 3.12 - Evolução da porosidade total em função da temperatura de tratamento térmico de diferentes sistemas <sup>[16]</sup> . ....	15

Figura 3.13 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura <sup>[16]</sup> .....	15
Figura 3.14 - Fotomicrografias dos compósitos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Si + resina (a) e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - C - Si + resina (b) coqueificados a 1300°C e 1500°C, respectivamente <sup>[16]</sup> .....	16
Figura 3.15 - Representação esquemática da evolução das características estruturais do piche (a) e resina (b) com a temperatura de tratamento térmico <sup>[18]</sup> .....	18
Figura 3.16 – Representação esquemática da zona de processo da trinca <sup>[23]</sup> .....	20
Figura 3.17 - Representação do comportamento da curva-R crescente evidenciando a tenacidade à fratura (K <sub>IC</sub> ) e resistência ao crescimento da trinca (K <sub>R</sub> ), que correspondem, respectivamente, a iniciação da fratura e propagação da trinca <sup>[23]</sup> .....	20
Figura 3.18 - Representação esquemática do <i>pull out</i> (arrancamento de fibras). .....	21
Figura 3.19 - Curva-R crescente de grafita policristalina isotrópica <sup>[23]</sup> .....	22
Figura 3.20 - Comportamento da Curva-R de refratário de grafita com sete diferentes comprimentos de entalhe (C <sub>0</sub> /W <sub>0</sub> ) <sup>[23]</sup> .....	23
Figura 3.21 - Fotografia de um tijolo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C retirado da região do cone do carro torpedo, após emprego industrial, evidenciando trincas próximas à face quente do refratário <sup>[32]</sup> .....	26
Figura 3.22 - Magnitude (a) e distribuição das tensões térmicas (b) no aquecimento em uma das faces menores de tijolos de dolomita e magnésia <sup>[32]</sup> .....	27
Figura 3.23 - Influência da presença de piche especial e da quantidade de antioxidantes metálicos no comportamento da deformação sob carga, sob tensão de 0,1MPa, de tijolos do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C <sup>[32]</sup> .....	29
Figura 3.24 - Representação esquemática de um dos mecanismos de desgaste dos tijolos para carro torpedo <sup>[32]</sup> .....	29
Figura 3.25 - Fotografia evidenciando o aspecto de tijolos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C para carro torpedo após 150 viagens <sup>[33]</sup> .....	30

Figura 3.26 - Representação esquemática da retirada de amostras do tijolo de uso normal A e o tijolo supostamente melhorado B <sup>[34]</sup> .....	33
Figura 3.27 - Comportamento da porosidade aparente (a) e resistência à flexão (b) ao longo do comprimento dos tijolos A e B após emprego industrial. As amostras foram retiradas dos tijolos A e B conforme representação esquemática da figura 3.26 <sup>[34]</sup> .....	34
Figura 3.28 - Expansão térmica de amostras dos tijolos A e B após uso. As amostras foram retiradas dos tijolos A e B conforme representação esquemática da figura 3.26 <sup>[34]</sup> .....	34
Figura 3.29 - Comportamento da porosidade aparente (a) e resistência à flexão à temperatura ambiente (b) ao longo do comprimento de tijolos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C <sup>[35]</sup> ...	36
Figura 4.1 - Representação esquemática da retirada de corpos-de-prova dos tijolos. ....	39
Figura 4.2 - Fotografia do equipamento desenvolvido na Usiminas para a medida da resistência à oxidação de refratários contendo carbono <sup>[2,37]</sup> .....	43
Figura 4.3 - Representação esquemática do ensaio para avaliar a resistência ao dano por choque térmico <sup>[40]</sup> .....	44
Figura 4.4 - Representação esquemática do ensaio para avaliar a resistência ao ataque por escória em forno rotativo <sup>[37]</sup> .....	44
Figura 5.1 - Aspecto da superfície de corpos-de-prova cilíndricos dos tijolos manufaturados com as resinas <i>Resol</i> (A-4) e <i>Novolaca</i> (B-2 e B-4). ....	46
Figura 5.2 - Perda de massa para os refratários ligados pelas resinas <i>Resol</i> (A-0) e <i>Novolaca</i> (B-0) em função da temperatura. ....	47
Figura 5.3 - Fotomicrografias dos tijolos B-0 (a) e A-1 (b), juntamente com os resultados de microanálises dos campos 1 (c), 4 (d) e 5 (e), coqueificados a 500°C durante 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Al (4) e Si (5). ....	49
Figura 5.4 - Fotomicrografias dos tijolos A-2 e A-4 coqueificados a 500°C durante 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Al (4) e Si (5). ....	50

Figura 5.5 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) e porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova dos tijolos manufacturados com a resina <i>Resol</i> ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).....	51
Figura 5.6 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) e porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova dos tijolos manufacturados com a resina <i>Novolaca</i> ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).....	52
Figura 5.7 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova ( $\bar{x}$ ). .....	53
Figura 5.8 - Comportamento da porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova ( $\bar{x}$ ). .....	53
Figura 5.9 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura de teste para os tijolos confeccionados com a resina <i>Resol</i> ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ). .....	54
Figura 5.10 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura de teste para os tijolos confeccionados com a resina <i>Novolaca</i> ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).....	55
Figura 5.11 - Comportamento dos valores médios de resistência à flexão em função da temperatura de teste.....	56
Figura 5.12 - Grau de oxidação após teste a 1400°C durante 120 minutos. ....	57
Figura 5.13 - Grau de oxidação em função da porosidade aparente de corpos-de-prova a coqueificados a 1400°C durante 5 horas.....	58
Figura 5.14 - Fotografia da seção longitudinal dos corpos-de-prova dos tijolos contendo a resina <i>Resol</i> após o teste de choque térmico em forno à indução. ....	59
Figura 5.15 - Fotografia da seção longitudinal dos corpos-de-prova prova dos tijolos contendo a resina <i>Novolaca</i> após o teste de choque térmico em forno à indução. ....	59
Figura 5.16 - Dano por choque térmico em função da resistência à flexão a 1200°C. ....	61
Figura 5.17 - Expansão térmica para os tijolos ligados com a resina <i>Resol</i> . ....	62

Figura 5.18 - Expansão térmica para os tijolos ligados com a resina <i>Novolaca</i> .....	62
Figura 5.19 - Fotomicrografia do tijolo A-0 coqueificado a 500°C durante 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3) e poro (P). .....	63
Figura 5.20 - Índice de desgaste decorrente do teste de ataque por escória em forno rotativo: testes efetuados entre 1500°C a 1550°C durante 6 horas (a) e 1500°C a 1550°C durante 8 horas (b) ( $\bar{x}$ e amplitude ).....	64
Figura 5.21 - Fotografias da seção longitudinal dos corpos-de-prova após ensaio de ataque por escória em forno rotativo. Teste efetuado entre 1500°C a 1550°C durante 8 horas. ....	65
Figura 5.22 - Índice de corrosão no ataque por escória em função da porosidade aparente após coqueificação dos corpos-de-prova a 1400°C durante 5 horas.....	65
Figura 5.23 - Índice de corrosão no ataque por escória em função do grau de oxidação do carbono após teste a 1400°C durante 120 minutos.....	66
Figura I.1 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-0 sem tratamento térmico. ....	79
Figura I.2 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	79
Figura I.3 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-1 sem tratamento térmico. ....	80
Figura I.4 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	80
Figura I.5 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-2 sem tratamento térmico. ....	81
Figura I.6 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	81
Figura I.7 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-4 sem tratamento térmico. ....	82
Figura I.8 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	82
Figura I.9 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-0 sem tratamento térmico.....	83
Figura I.10 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	83

Figura I.11 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-1 sem tratamento térmico.....	84
Figura I.12 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas. .....	84
Figura I.13 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-2 sem tratamento térmico.....	85
Figura I.14 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas. .....	85
Figura I.15 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-4 sem tratamento térmico.....	86
Figura I.16 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas. .....	86
Figura II.1 – Fotomicrografia dos tijolos A-0 (a) e B-0 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3). .....	87
Figura II.2 – Fotomicrografia dos tijolos A-1 (a) e B-1 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Si (4); e Al (5). .....	88
Figura II.3 – Fotomicrografia dos tijolos A-2 (a) e B-2 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Si (4); e Al (5). .....	89
Figura II.4 – Fotomicrografia dos tijolos A-4 (a) e B-4 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Si (4); e Al (5). .....	90
Figura III.1 – Curva de expansão térmica do tijolo A-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	91
Figura III.2 – Curva de expansão térmica do tijolo A-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	91
Figura III.3 – Curva de expansão térmica do tijolo A-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	92
Figura III.4 – Curva de expansão térmica do tijolo A-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	92

Figura III.5 – Curva de expansão térmica do tijolo B-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	93
Figura III.6 – Curva de expansão térmica do tijolo B-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	93
Figura III.7 – Curva de expansão térmica do tijolo B-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	94
Figura III.8 – Curva de expansão térmica do tijolo B-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas. ....	94



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características relativas dos ligantes orgânicos empregados em refratários dos sistemas óxidos-C <sup>[18]</sup> .....	16
Tabela 3.2 - Características relativas dos ligantes orgânicos, incluindo as do <i>carbo-resin</i> , empregados em refratários dos sistemas óxidos-carbono <sup>[20]</sup> .....	17
Tabela 3.3 - Propriedades dos tijolos de dolomita e magnésia <sup>[32]</sup> .....	27
Tabela 3.4 - Propriedades de compósitos do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C curados a 200°C <sup>[32]</sup> .....	28
Tabela 3.5 - Propriedades de tijolos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> convencionais empregados no revestimento de carros torpedo <sup>[33]</sup> .....	30
Tabela 3.6 - Composição das novas formulações de refratários de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C <sup>[33]</sup> ..	31
Tabela 3.7 - Propriedades gerais dos tijolos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C melhorados para revestimento de carros torpedo <sup>[33]</sup> .....	32
Tabela 4.1 - Quantidade de antioxidantes nos refratários avaliados. ....	37
Tabela 4.2 - Características típicas do tijolo A-1 conforme a sua folha de dados técnicos. ....	38
Tabela 4.3 - Composição química de escória típica de alto-forno. ....	45
Tabela 5.1 - Composição mineralógica dos tijolos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC - C. ....	48
Tabela 5.2 - Grau de oxidação e teor de carbono antes e após os testes de oxidação.....	57
Tabela 5.3 - Coeficiente de expansão térmica linear médio ( $\alpha$ ) entre 400°C e 1400°C. 61	

## LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas.
C	- Comprimento da trinca (mm).
Cp's	- Corpos-de-prova.
curva-R	- Curva que expressa a resistência ao crescimento da trinca.
De-[P]	- Processo metalúrgico de desfosforação.
De [Si]	- Processo metalúrgico de dessiliciação.
d.m.a.	- Densidade de massa aparente (g/cm <sup>3</sup> ).
DRX	- Difração de raios-X.
<i>E</i>	- Módulo de elasticidade (GPa).
EDS	- Espectrometria por dispersão de energia.
g.o.	- Grau de oxidação (%).
$K_{IC}$ , $K_C$	- Tenacidade à fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> ).
$K_R$	- Resistência ao crescimento da trinca (MPa.m <sup>1/2</sup> ).
MEV	- Microscópio eletrônico de varredura.
p.a.	- Porosidade aparente (%).
P	- Força (N).
P <sub>CO</sub>	- Pressão parcial de CO (atm).
R.F.Q	- Resistência à flexão à quente (MPa).
$R'''$	- Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico derivado para materiais de alta resistência mecânica ou com trincas inicialmente curtas (m).
$R_{st}$	- Parâmetro de resistência ao choque térmico para materiais com menor resistência, contendo trincas inicialmente longas (m <sup>1/2</sup> °C).
Ue	- Energia de deformação elástica armazenada no corpo (ergs/m <sup>3</sup> ou GPa).
$\alpha_0 = \frac{C_0}{W_0}$	- Profundidade inicial do entalhe (mm).

- $\alpha = \frac{C}{W}$  - Comprimento relativo da trinca (mm).
- $\alpha$  - Coeficiente de expansão térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).
- $\alpha$  - *crystalita* - Fase cristalina da sílica.
- $\Delta C$  - Incremento do comprimento da trinca (mm).
- $\sigma_f$  - Tensão de fratura na flexão (MPa).
- $\gamma_{eff}$  - Energia efetiva (J).
- $\gamma_{ir}$  - Energia dissipada pelo processo de deformação irreversível ( $\text{J}/\text{m}^2$ ).
- $\gamma_0$  - Energia termodinâmica de superfície (J).
- $\gamma_p$  - Energia deformação plástica na ponta da trinca (J).
- $\gamma_R$  - Energia resultante da interação da trinca com a microestrutura do material (J).
- $\gamma_{wof}$  - Energia total de fratura ( $\text{J}/\text{m}^2$ ).
- $\mu$  - Coeficiente de Poisson.

## LISTA DE REAÇÕES E EQUAÇÕES

Reação (3.1)	$\text{SiC}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{SiO}_{(g)} + 2\text{C}_{(s)}$ .....	9
Reação (3.2)	$\text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{SiO}_{2(s)} + \text{C}_{(s)}$ .....	9
Reação (3.3)	$\text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)}$ .....	9
Reação (3.4)	$4\text{Al}_{(l)} + 3\text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ .....	11
Reação (3.5)	$\text{Al}_{(l)} \leftrightarrow \text{Al}_{(g)}$ .....	11
Reação (3.6)	$4\text{Al}_{(g)} + 3\text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ .....	11
Reação (3.7)	$2\text{Al}_{(g)} + 3\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{C}_{(s)}$ .....	11
Reação (3.8)	$\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 6\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 9\text{C}_{(s)}$ .....	11
Reação (3.9)	$2\text{Al}_{(l)} + 3\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{C}_{(s)}$ .....	11
Reação (3.10)	$\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 12\text{H}_2\text{O}_{(v)} \leftrightarrow 3\text{CH}_4(g) + 4\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ .....	12
Reação (3.11)	$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{SiO}_{2(s)}$ .....	13
Reação (3.12)	$\text{Si}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{SiC}_{(s)}$ .....	13
Reação (3.13)	$\text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$ .....	13
Reação (3.14)	$\text{SiO}_{(g)} + 2\text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{SiC}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$ .....	13
Reação (3.15)	$\text{Si}_{(s)} \leftrightarrow \text{Si}_{(g)}$ .....	13
Reação (3.16)	$\text{Si}_{(g)} + \text{C}_{(s)} \leftrightarrow \text{SiC}_{(s)}$ .....	13
Reação (3.17)	$\text{Si}_{(g)} + \text{MgO}_{(s)} \leftrightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{Mg}_{(g)}$ .....	13
Reação (3.18)	$2\text{Si}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{SiC}_{(s)} + \text{SiO}_{(g)}$ .....	13
Reação (3.19)	$3\text{SiC}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 3\text{C}_{(s)}$ .....	14
Reação (3.20)	$\text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 6\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow 3\text{SiO}_{2(s)} + 6\text{C}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)}$ .....	14
Equação (3.21)	$K_c = (2E\gamma_{\text{eff}})^{\frac{1}{2}}$ .....	19
Equação (3.22)	$K_R^\infty = (2E\gamma_{\text{wof}})^{\frac{1}{2}}$ .....	21

Equação (3.23)	$\gamma_{wof} = \gamma_o + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{ir}$	.....	23
Equação (3.24)	$U_e = \frac{\sigma_f^2(1-\mu)}{2E}$	.....	24
Equação (3.25)	$R'''' = \frac{E\gamma_{wof}}{\sigma_f^2}$	.....	24
Equação (3.26)	$R_{st} = \left(\frac{\gamma_{wof}}{\alpha^2 E}\right)^{1/2}$	.....	24
Equação (4.1)	$g.o. = \left[1 - \left(\frac{C_{final}}{C_{inicial}}\right)\right] \times 100$	.....	42

## RESUMO

As práticas metalúrgicas associadas ao transporte e pré-tratamento do gusa submetem os refratários para carros torpedo a uma conjugação de solicitações de natureza química e física favorecendo os processos de corrosão, erosão e fratura destes materiais. Os refratários de alto desempenho, sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, passaram a ser utilizados no revestimento refratário para carros torpedo a partir dos anos 80 como resposta às novas solicitações introduzidas pelo processo metalúrgico.

A formação de trincas paralelas à face quente dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C com posterior lascamento da porção afetada tem se destacado por ser motivo de encerramento prematuro da campanha do revestimento refratário do carro torpedo. As modificações microestruturais destes materiais, combinadas com esforços de natureza mecânica e térmica, têm sido a causa da fratura destes refratários. Portanto, a caracterização destes materiais, por meio de ensaios laboratoriais, permite, através de uma múltipla abordagem do ponto de vista químico e físico, um melhor entendimento do seu comportamento.

Os resultados obtidos em laboratório apontaram que os materiais isentos dos antioxidantes metálicos Si e Al denominados A-0 e B-0 destacaram-se. Os materiais cujos teores de silício foram duplicados e quadruplicados apresentaram melhora nas propriedades mecânicas à quente, mas pioraram seu desempenho quanto à resistência ao dano por choque térmico e ao desgaste pela escória.

Por outro lado destaca-se, também, a baixa influência do tipo de resina nas propriedades dos tijolos apesar daqueles fabricados com a resina comercial *Novolaca* apresentarem menor resistência mecânica se comparados com os fabricados com a resina comercial *Resol*.

Em síntese, assumindo-se um compromisso entre as propriedades químicas (resistência à oxidação e à corrosão pela escória) e físicas (resistência mecânica à quente e ao dano por choque térmico), os resultados dos testes laboratoriais indicaram que o antioxidante metálico Si pode ser otimizado na formulação destes materiais com ganhos de propriedades e com potencial de ganho de desempenho destes refratários em serviço.

## ABSTRACT

The metallurgical practices associated to the pig iron transportation and pretreatment submit the torpedo car refractories to a conjugation of demands of chemical and physical nature favoring the corrosion, erosion and fracture processes of these materials. The high performance  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C refractories started to be used in torpedo cars at the 1980's as an answer to the new demands introduced by the metallurgical process.

The formation of cracks parallel to the hot face of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C bricks with subsequent spalling of the affected portion has been shown to be the main reason of premature campaign finishing of the torpedo car lining. The microstructure changes on these materials, combined with mechanical and thermal stresses have been the cause of fracture on these refractories. Therefore, the characterization of these materials by means of laboratory tests allows a better understanding of their behavior through a multiple approach from the chemical and physical point of view.

The laboratory tests results obtained indicated better performance of the materials without Si and Al antioxidant agents, designated A-0 and B-0. The materials whose silicon amount was doubled and quadruplicated present improved hot mechanical properties, but their performance in terms of thermal shock and slag wear resistance was worse.

On the other hand the low influence of the type of resin in the properties of the bricks also stands out, even though the bricks manufactured with the *Novolaca* commercial resin presented lower mechanical resistance compared to the bricks manufactured with the *Resol* commercial resin.

In summary, assuming a compromise between the chemical (resistance to the oxidation and corrosion by slag) and the physical (mechanical resistance and resistance to thermal shock damage) properties, the results obtained indicate that the metallic antioxidant Si can be optimized in the formulation of these material with an improvement in properties and a potential of improving the performance of this lining in service.

# 1 INTRODUÇÃO

Os carros torpedo são equipamentos fabricados em aço estrutural e revestidos internamente por materiais refratários. Suas funções básicas são:

- (i) transporte de gusa do alto forno para a aciaria;
- (ii) realização de pré-tratamentos do gusa;
- (iii) e armazenagem do gusa visando manter a continuidade do processo de produção.

Os carros torpedo na Usiminas, assim como em outras grandes siderúrgicas, são revestidos com tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C. Do início de sua implementação até 1999, a campanha média desse revestimento experimentou um substancial progresso. Entre os anos de 1998 e 1999, a vida média do revestimento atingiu cerca de 475000t de gusa transportado. A partir de 2000, foi registrada uma considerável queda no seu desempenho, o que tem resultado numa vida média do revestimento em torno de 300000t de gusa transportado.

A queda no desempenho destes refratários é atribuída à formação de trincas e lascamento dos tijolos, principalmente daqueles da região do cone, mais precisamente na zona em que o revestimento entra em contato com gusa líquido. O desgaste prematuro desses materiais tem sido motivo de grande preocupação em virtude não apenas da elevação dos custos com a manutenção, mas, também, do aumento dos riscos operacionais.

Ao longo desse período, esforços de pesquisa e desenvolvimento, envolvendo também os fabricantes de refratários, têm sido concentrados no sentido de entender melhor esse comportamento e buscar alternativas para prolongar a vida dos refratários para carro torpedo. Nesse contexto, propõe-se uma caracterização sistêmica de tijolos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo, os quais foram manufacturados com o propósito de avaliar os efeitos de antioxidantes metálicos e do tipo de resina fenólica no seu desempenho, como uma tentativa para melhor entender o comportamento desses materiais frente às variáveis de processo vigentes na Usiminas e, dessa forma, desenvolver alternativas para um progresso substancial dos refratários para carros torpedo.



## **2 OBJETIVOS**

Caracterizar, por meio de ensaios laboratoriais, os tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carros torpedo, os quais foram manufacturados experimentalmente com vistas à avaliação dos efeitos da quantidade do antioxidante metálico Si e do tipo de resina fenólica nas propriedades desses materiais.

Avaliar, o processo de lascamento, com formação de trinca e posterior destacamento da porção afetada, de tijolos utilizados no revestimento refratário de carro torpedo.

Induzir e auxiliar os fabricantes de refratários para o desenvolvimento de tijolos refratários com propriedades ajustadas às variáveis de processo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, são apresentados e discutidos os diferentes temas referentes aos refratários destinados a revestimento para carro torpedo e também os aspectos teóricos relativos às propriedades e comportamento dos tijolos do sistema  $Al_2O_3$  - SiC - C.

#### 3.1 Cenário dos refratários para carro torpedo na Usiminas

Os anos recentes foram marcados por uma considerável queda de desempenho do revestimento refratário para carros torpedo em relação ao biênio 1998/1999 (figuras 3.1 e 3.2). O desgaste dos refratários tem sido causado, sobretudo, por trincas que se formam até cerca de 70mm da face quente dos tijolos, as quais são acompanhadas por lascamento dessa porção situada entre a trinca e a face quente do revestimento (figura 3.3). Por esse motivo, o tradicional indicador de desgaste, quilograma de refratário por tonelada de gusa transportado, passou a apresentar maior dispersão, conforme demonstrado na figura 3.2, impedindo uma previsão melhor do desempenho do revestimento.

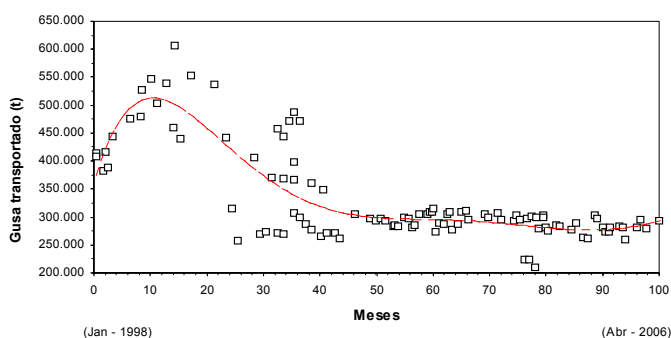


Figura 3.1 - Evolução da campanha do revestimento refratário para carros torpedo entre janeiro de 1998 e abril de 2006.

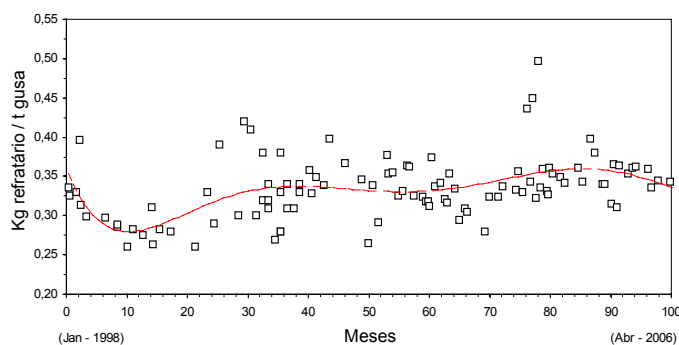


Figura 3.2 - Evolução do consumo específico de refratário para carros torpedo entre janeiro de 1998 e abril de 2006.

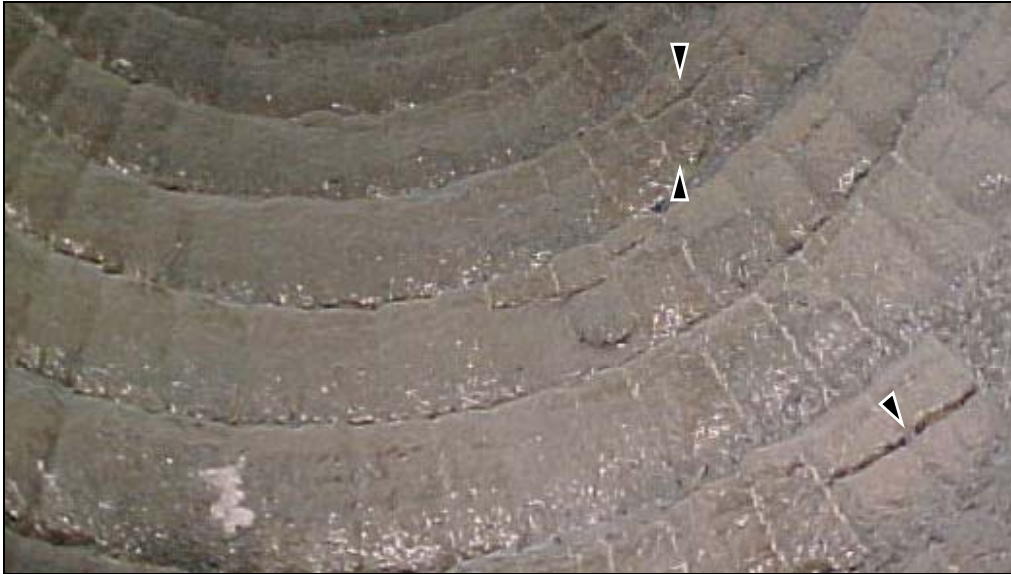


Figura 3.3 - Fotografia da superfície de um revestimento refratário para carro torpedo (Usiminas), após 147000t de gusa transportado, evidenciando trincas e lascamento dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C.

Considerando-se as figuras 3.1 e 3.2, durante o ano de 1998, houve aumento da vida do revestimento. Já o ano de 1999 foi caracterizado por um período de transição. A partir dessa data, foi registrada uma queda de desempenho do revestimento, com tendência de estabilização do consumo de refratários a partir de 2000. Assumindo-se um desempenho médio do revestimento em torno de 500000t de gusa transportado no início de 1999, ou seja, uma vida equivalente a cerca de 4 anos de operação, a montagem desse revestimento teria ocorrido no início de 1995. Considerando-se agora o desempenho médio do revestimento em torno de 300000t de gusa transportado no início de 2001, ou seja, uma vida equivalente a cerca de 2 anos, a montagem do revestimento teria sido feita no início de 1999. Nessa perspectiva, poder-se-ia inferir que a queda de desempenho do revestimento para carros torpedo tenha sido influenciada por alteração permanente de uma variável ou um conjunto delas no período entre 1995 e 1999.

As variáveis operacionais analisadas e julgadas mais importantes e que concordam melhor com esse período de transição são:

- ✓ (i) transferência gradual da dessulfuração de gusa dos carros torpedo para as painéis na aciaria reduzindo o índice de dessulfuração no carro torpedo de cerca de 90% para cerca de 30%. Isso implica na redução da formação de cascão sobre o revestimento ao longo dos últimos anos. Presume-se que o cascão possa atuar como um protetor do revestimento,

reduzindo a sua perda térmica e o contato direto do ar atmosférico com os tijolos. Além disso, a ciclagem térmica múltipla, decorrente do descarregamento (aciaria) e carregamento de gusa (alto-forno), seria menos rigorosa. Com relação à ciclagem térmica, nas primeiras 150000t de gusa transportado, para uma carga média de 200t por viagem, o revestimento teria sido exposto a aproximadamente 750 ciclos de aquecimento súbito e resfriamento sob taxas moderadas;

- ✓ (ii) elevação da temperatura média do gusa em cerca de 12°C e, conseqüentemente, da superfície do revestimento refratário a partir de 1999, decorrente de novas práticas operacionais. Isso poderia ampliar as transformações de fases ao longo da espessura do revestimento.

Além disso, é importante também não negligenciar a possibilidade de alterações (mineralógicas, químicas, etc.) das matérias-primas e do processamento desses tijolos.

### **3.2 O Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiC - C**

A partir dos anos 80, para fazer frente ao progresso dos processos e práticas siderúrgicas, os tradicionais refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  impregnados com piche, destinados a revestimento para carro torpedo, foram gradualmente substituídos, na maioria das siderúrgicas, por tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, os quais possuem resistência ao dano por choque térmico e resistência à corrosão por líquidos de metal e escória maiores. Normalmente, essa classe de refratários é constituída por agregados de alumina (eletrofundidos e/ou sinterizados), carbono (grafita), carbetto de silício e antioxidantes metálicos (silício e alumínio). A resistência ao manuseio e transporte é propiciada pela resina fenólica ou piche, que atua como ligante. A figura 3.4 mostra uma representação esquemática evidenciando a finalidade dos componentes anteriormente mencionados nos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C.

Durante o emprego industrial, os tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C experimentam expressivas modificações estruturais ao longo de sua espessura, as quais conferem a esses materiais um caráter dinâmico ou mutante quando se considera as suas propriedades. Embora, em princípio, essas alterações possam ser benéficas, o maior desafio nesse campo é entender e controlar essas transformações, as quais são influenciadas por diversos fatores e/ou variáveis:

- ✓ matérias-primas dos tijolos;

- ✓ processamento desses materiais;
- ✓ variáveis de processo metalúrgico, tais como: tempo, temperatura e atmosfera.

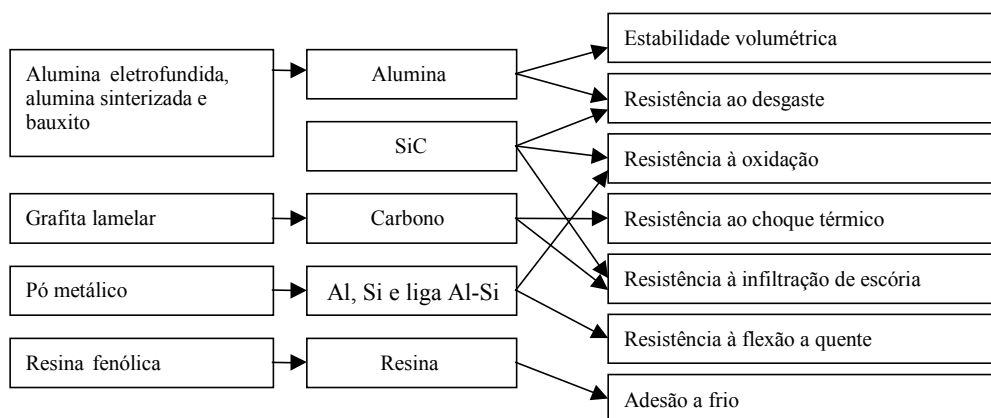


Figura 3.4 - Representação esquemática evidenciando a finalidade dos diferentes componentes nos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C <sup>[1]</sup>.

### 3.2.1 Efeito do carbono no refratário

As principais fontes de carbono dessa classe de refratários são a grafita e o sistema ligante (piche ou resina). Em geral, os refratários contendo carbono possuem alta resistência à corrosão por escória e alta resistência ao dano por choque térmico, que são propiciadas, em parte, pela grafita. Entretanto, o carbono é susceptível à oxidação, a qual pode implicar no aumento da molhabilidade e redução da condutividade térmica do refratário, o que resulta em desgaste mais pronunciado do revestimento, tanto por corrosão como por choque térmico, respectivamente <sup>[2]</sup>. Dessa forma, embora o carbono possa conferir excelentes propriedades aos refratários, a sua vulnerabilidade à oxidação ainda é motivo de preocupação quando esses materiais são expostos à atmosfera rica em oxigênio <sup>[2,3]</sup>.

Normalmente, os mecanismos de oxidação do carbono podem ser melhor compreendidos em três categorias: oxidação por fases gasosas, líquidas e sólidas <sup>[4]</sup>. A oxidação por fases gasosas é a mais usual para a avaliação da perda de carbono em refratários <sup>[3,4]</sup>. Por essa razão, nesse estudo, foram enfatizados aspectos teóricos e práticos desse tipo de oxidação.

De uma forma geral, a resistência à oxidação de refratários contendo carbono é função da temperatura, pressão parcial de oxigênio, disponibilidade de oxigênio na matéria prima e reatividade do carbono. Dentre os parâmetros que controlam a disponibilidade de oxigênio, a

porosidade é o mais importante [3,5]. Normalmente, a porosidade de refratários do sistema óxido - C, ligado à resina fenólica, aumenta com a temperatura até cerca de 800°C devido à decomposição e vaporização da resina fenólica (figura 3.5). Portanto, na partida ou pré-aquecimento do refratário, o aumento da porosidade é, parcialmente, devido à liberação de materiais voláteis da resina fenólica ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ ) [6].

Para um dado par de valores de temperatura e pressão parcial de oxigênio, a medida mais efetiva para aumentar a resistência à oxidação é bloquear os poros abertos do refratário [5].

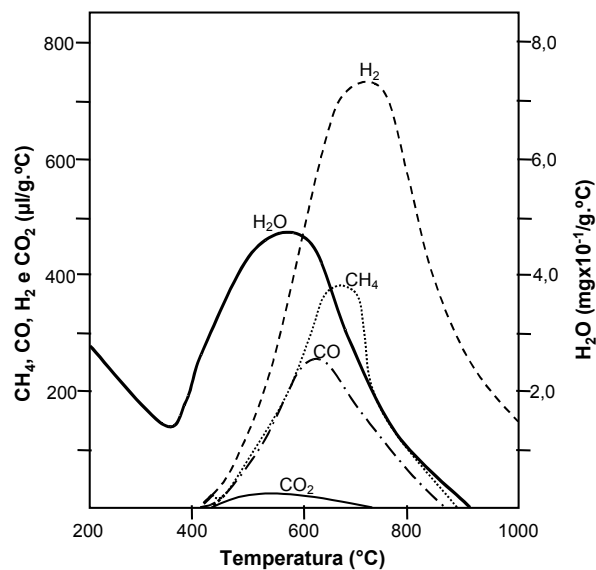


Figura 3.5 - Espécies gasosas envolvidas na decomposição térmica da resina fenólica [6].

Com relação ao comportamento da grafita, Hirai et al. [7] analisaram os efeitos do tamanho desse componente na microestrutura de refratários de  $Al_2O_3 - C$  e concluíram que o tijolo composto por grafita grossa tende a apresentar uma estrutura menos densa que o contendo grafita fina. Além disso, a redução do teor de grafita provoca descontinuidade na matriz, aumentando o contato direto entre os grãos de  $Al_2O_{3(s)}$ . A descontinuidade é observada quando o teor de grafita é menor que cerca de 10% em peso. Embora os tijolos contendo 6% e 10% de grafita não tenham sido influenciados pelo tamanho de grafita, o refratário contendo 15% de grafita, cuja matriz tende a ser mais aberta, apresentou elevação da corrosão com o aumento do tamanho da grafita (figura 3.6). A corrosão do tijolo é afetada pela quantidade e tamanho da grafita (figura 3.7), assumindo-se que a grafita seja corroída preferencialmente [7].

Para os refratários contendo elevada quantidade de grafita, por exemplo acima de 10% em peso, a condutividade térmica apresenta uma redução com a diminuição do tamanho de

partícula da grafita. Por outro lado, a condutividade térmica independe da quantidade e tamanho da grafita para tijolo com teor de grafita abaixo de 10% em virtude da descontinuidade da matriz [7].

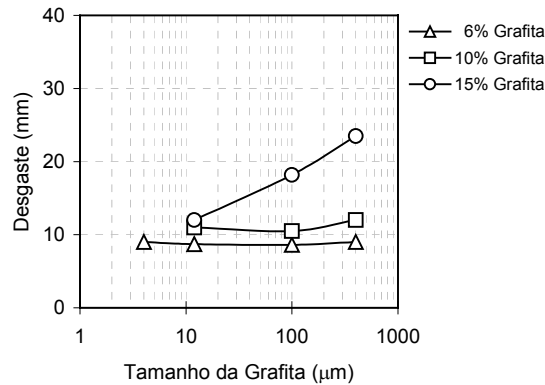


Figura 3.6 - Efeitos do teor e tamanho da grafita na resistência à corrosão de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  [7].

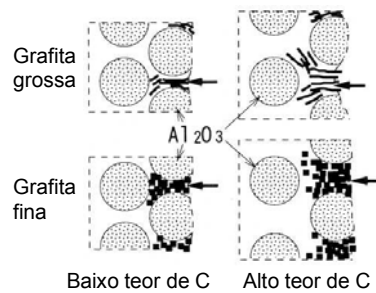


Figura 3.7 - Representação esquemática da microestrutura de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  [7].

Entretanto, o módulo de elasticidade reduz de maneira substancial com o aumento da quantidade de grafita e aumenta com a elevação do seu tamanho de partícula (figura 3.8) [7].

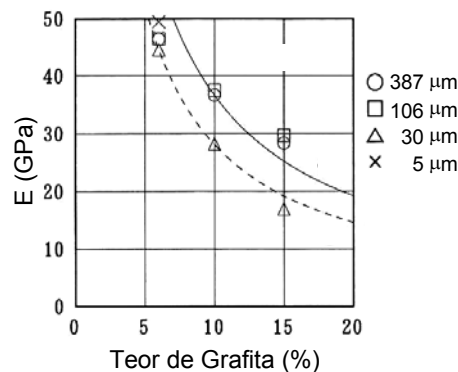
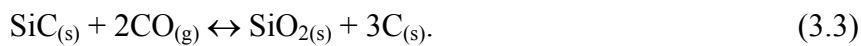


Figura 3.8 - Módulo de elasticidade de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$  em função do teor de grafita, parametrizado pelo tamanho da grafita [7].

### 3.2.2 Efeito do SiC no refratário

Segundo Yamaguchi <sup>[8]</sup>, o SiC é um componente importante na prevenção contra a oxidação do carbono até aproximadamente 1525°C, por meio da redução do CO<sub>(g)</sub> para C<sub>(s)</sub>, de acordo com a reação 3.1. Em função dessa reação, o carbono formado preenche a área corroída do SiC e, subsequentemente, conforme a reação 3.2, o SiO<sub>(g)</sub> combina com o CO<sub>(g)</sub> remanescente para formar o C<sub>(s)</sub> e SiO<sub>2(s)</sub>. Finalmente, como resultado das reações 3.1 e 3.2, o SiC reduz o CO<sub>(g)</sub> para C<sub>(s)</sub> formando SiO<sub>2(s)</sub> (reação 3.3):



Nesse caso, acredita-se que a proteção do carbono seja decorrente basicamente da formação do SiO<sub>2(s)</sub> e da precipitação secundária de C<sub>(s)</sub> a partir da oxidação do SiC, o que acarreta uma expansão da fase sólida de aproximadamente 3,4 vezes quando se considera a densidade da *α-cristobalita* (2,2 g/cm<sup>3</sup>) <sup>[8]</sup>. O aumento de volume e o redimensionamento de poros, por sua vez, podem reduzir a permeabilidade do refratário contribuindo para retardar a oxidação do carbono. A literatura pertinente <sup>[1]</sup> sugere que, sob condições industriais, ao longo do comprimento dos tijolos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C, essas reações promovam redução de porosidade na face quente, concorrendo para aumento da resistência a compressão e do módulo de elasticidade nessa região do tijolo. A figura 3.9 mostra a quantidade do SiC, a porosidade aparente e a resistência à compressão à temperatura ambiente ao longo de um tijolo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C para carro torpedo.

Adicionalmente, o SiC confere vantagens extras ao refratário, tais como elevada resistência à corrosão e alta resistência ao dano por choque térmico <sup>[9]</sup>.



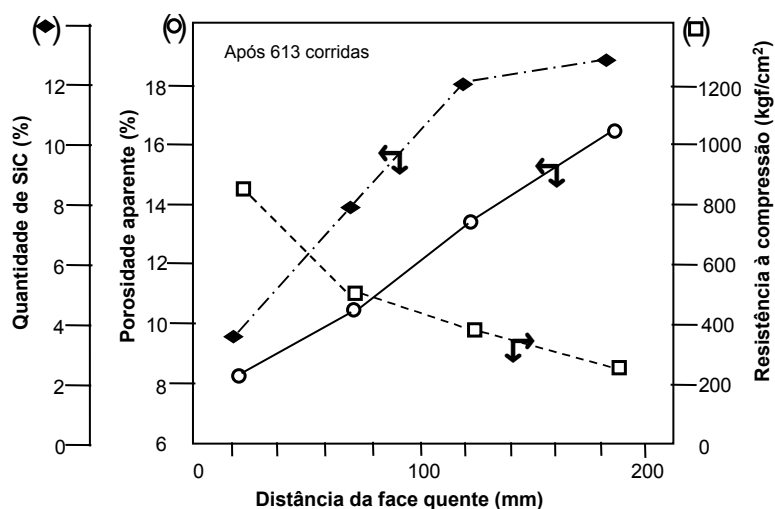


Figura 3.9 - Quantidade do SiC, porosidade aparente e resistência à compressão à temperatura ambiente ao longo de um tijolo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo após 613 viagens <sup>[1]</sup>.

### 3.2.3 Efeito do alumínio no refratário

Yamaguchi <sup>[10]</sup>, ao estudar o comportamento do sistema Al - C (33 e 67% em peso), constatou a formação de  $\text{AlN}_{(s)}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$  (figura 3.10).

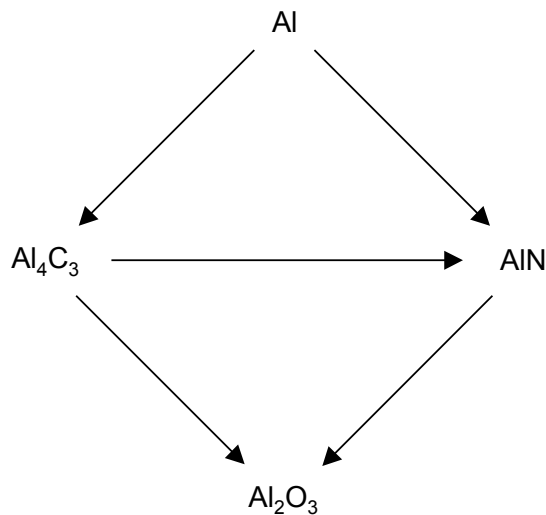


Figura 3.10 - Modificações do Al na coexistência com o  $\text{C}_{(s)}$ ,  $\text{CO}_{(g)}$  e  $\text{N}_{2(g)}$  durante o aquecimento do sistema <sup>[10]</sup>.

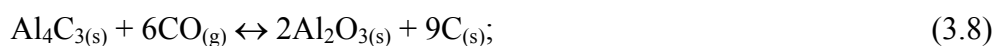
Embora os aspectos teóricos referentes à formação do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  e  $\text{AlN}_{(s)}$  sejam fundamentais, foi enfatizada, nessa revisão, a rota que leva à formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ , face aos efeitos antagônicos resultantes da formação de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ .

No sistema Al - MgO - C (46, 34 e 20%, respectivamente), Yamaguchi <sup>[10]</sup> observou a formação de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> e AlN<sub>(s)</sub> entre 700 e 1300°C e o desaparecimento do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> acima de 1400°C. Além disso, a concentração do Al diminuiu significativamente a partir de 800°C, não sendo mais possível detectá-lo como fase em temperaturas superiores a 900°C <sup>[10]</sup>.

A formação de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> pode ocorrer por meio do contato direto entre o Al<sub>(l)</sub> e o C<sub>(s)</sub> ou entre o Al<sub>(g)</sub>, decorrente da vaporização do Al<sub>(l)</sub>, e o C<sub>(s)</sub>. Essa segunda possibilidade está associada à presença de partículas grossas de Al nos refratários contendo carbono. Nesse caso, a superfície dessas partículas reage com o C<sub>(s)</sub> para formar uma camada de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>, cujo ponto de fusão é 2227°C. O Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>, decorrente de tal reação, pode formar uma camada passivadora, inibindo a reação direta entre o Al residual e o C<sub>(s)</sub>. Com o efeito da temperatura, o Al<sub>(l)</sub> no interior dessas partículas recobertas com Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> dá origem a vários gases. O Al<sub>(g)</sub>, considerado o gás principal, difunde pelo Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> e reage com o carbono da vizinhança formando Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>. Sendo assim, é possível a formação de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> em qualquer região do refratário (reações 3.4 a 3.6) <sup>[10]</sup>:



Nos poros abertos do refratário, a pressão parcial de CO, P<sub>CO</sub>, é de aproximadamente 1atm. Nessa condição, o Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> é a fase condensada mais estável no sistema Al - O - C. No entanto, na presença de C<sub>(s)</sub> a 1327°C, o Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> coexistem em equilíbrio sob P<sub>CO</sub>=1,53x10<sup>-4</sup>atm. Abaixo desse valor, o Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> é encontrado e, acima, o Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> é o composto mais estável. O excesso de Al<sub>(g)</sub> é condensado como Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> (reação 3.7). Quando o sistema é exposto a P<sub>CO</sub>≥1,53x10<sup>-4</sup>atm, a conversão do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> é verificada (reação 3.8). Como resultado da combinação das reações 3.4 e 3.8, o Al<sub>(l)</sub> reage com o CO<sub>(g)</sub>, de acordo com a reação 3.9, formando Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> e C<sub>(s)</sub> <sup>[10]</sup>:



Os produtos dessa reação ( $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  e  $\text{C}_{(s)}$ ), como fases condensadas, podem preencher os poros abertos, reduzindo, assim, a porosidade. Com a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  e  $\text{C}_{(s)}$  (reação 3.9), o volume de sólidos é aumentado em aproximadamente 142% em relação ao volume do Al, o que pode implicar numa estrutura mais compacta. Como consequência, a penetração de oxigênio e escória pode ser inibida. Além disso, a formação de placas de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  e *whiskers* de  $\text{AlN}_{(s)}$  contribui para aumentar a resistência mecânica do refratário em alta temperatura <sup>[10]</sup>.

Segundo Taffin et al. <sup>[11]</sup>, no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{Al}$ , em temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ , o comportamento do Al é similar ao observado nos refratários de  $\text{MgO} - \text{C} - \text{Al}$ . Porém, a formação de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  é mais limitada devido à textura mais fina do material. Acima de  $1300^\circ\text{C}$ , há modificações estruturais, com a formação de  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}_{(s)}$  ao redor dos vazios deixados pelo Al. Entretanto, para as condições estudadas, não houve melhorias nas propriedades mecânicas do refratário por causa do baixo nível de formação de carbetos, embora esses autores <sup>[11]</sup> tenham efetuado os testes à temperatura ambiente.

Por outro lado, a formação e presença de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  no refratário têm sido motivo de preocupação quando o material é exposto à operação ou prática metalúrgica intermitente, face à sua susceptibilidade à hidratação. Segundo Hart <sup>[3]</sup>, no sistema  $\text{MgO} - \text{C} - \text{Metal}$ , o  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ , eventualmente formado, pode combinar com a umidade do meio, por exemplo da atmosfera, formando produtos expansivos, que, normalmente, provocam a destruição do tijolo (reação 3.10):



Embora não seja prevista em condições de operação, essa reação pode ocorrer em baixas temperaturas, representando um problema potencial para o emprego dos refratários contendo Al em equipamentos com operação intermitente, tais como carros torpedo, painéis de aço, forno elétrico, etc <sup>[3]</sup>.

De um modo geral, em elevadas temperaturas, o refratário contendo somente Al exibe maior resistência mecânica do que aquele com Al e Si. Porém, um dos principais motivos da adição do silício metálico é inibir a hidratação do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ . Estudos efetuados em laboratórios por diferentes autores <sup>[12,13]</sup> indicaram que a degradação de tijolos dos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} - \text{SiC} - \text{C}$  e  $\text{MgO} - \text{C} - \text{Al}$ , por meio da hidratação do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ , está associada principalmente à quantidade dessa fase e ao tempo de exposição do refratário ao ar ambiente.

### 3.2.4 Efeito do silício no refratário

O Si também apresenta efeitos importantes na microestrutura dos refratários de  $Al_2O_3 - C$ . Acima de  $1100^\circ C$ , ocorre a oxidação da superfície das partículas de Si (reação 3.11). Simultaneamente, é observada a formação de  $SiC_{(s)}$  (reação 3.12). Na temperatura de  $1300^\circ C$ , as partículas de Si desaparecem completamente com a formação de  $SiC_{(s)}$ . O processo de volatilização múltipla leva à condensação de fases gasosas na forma de  $SiO_{2(s)}$  amorfo. Na temperatura de  $1500^\circ C$ , foi observada a formação de cristais de  $SiC_{(s)}$  nos poros, que crescem no interior de uma camada de  $SiO_{2(s)}$  (reações 3.13 e 3.14) <sup>[11]</sup>:



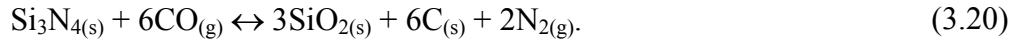
A formação de  $SiO_{2(s)}$  vítreo leva à redução do tamanho de poros. Já o desenvolvimento de  $SiC_{(s)}$  conduz à melhorias nas propriedades mecânicas dos refratários de  $Al_2O_3 - C$  em elevadas temperaturas, embora Taffin et al. <sup>[11]</sup> tenham discutido os resultados com base em testes efetuados a temperatura ambiente.

As análises efetuadas por Toritani et al. <sup>[14]</sup> para o sistema  $MgO - C - Si$ , sob atmosfera de argônio, sugeriram que o Si, acima de  $1300^\circ C$ , seja responsável pelas reações 3.15 a 3.18 além das reações 3.1 e 3.2 já mencionadas cuja combinação resulta na redução, pelo  $SiC$ , do  $CO_{(g)}$  para  $C_{(s)}$  formando  $SiO_{2(s)}$  (reação 3.3):



Segundo Zhang et al. <sup>[15]</sup>, a  $1200^\circ C$ , o Si reage com a grafita e/ou  $N_2$  para formar  $SiC_{(s)}$  (reação 3.16) e/ou  $Si_3N_{4(s)}$ , embora ocasionalmente possa ser oxidado diretamente pelo  $CO_{(g)}$  para gerar  $SiO_{2(s)}$ . O  $SiC_{(s)}$ , por sua vez, reage com o  $N_2$  para formar  $Si_3N_{4(s)}$  (reação 3.19) ou

com o  $\text{CO}_{(g)}$  para formar  $\text{SiO}_{2(s)}$  (reação 3.3). Embora não existam evidências microestruturais diretas, os cálculos termodinâmicos revelaram que após o desaparecimento do  $\text{SiC}_{(s)}$ , o  $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$  reage com o  $\text{CO}_{(g)}$  para formar  $\text{SiO}_{2(s)}$  (reação 3.20):



Na temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ , o  $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$  não é estável termodinamicamente e, assim, acredita-se que o  $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$  eventualmente detectado na microestrutura tenha sido precipitado no resfriamento. Nessa temperatura, o  $\text{SiC}_{(s)}$  formado reage com o  $\text{CO}_{(g)}$  para formar  $\text{SiO}_{2(s)}$  (reação 3.3) [15].

Segundo Vieira [16], em compósitos dos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si} + \text{solução}$  (40% de  $\text{H}_2\text{O} + 60\%$  de pó orgânico em peso),  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si} + \text{resina}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{Si} + \text{resina}$ , a densidade de massa aparente e a porosidade total variaram consideravelmente com a temperatura de tratamento térmico (figuras 3.11 e 3.12). A redução da densidade de massa aparente e o aumento da porosidade até  $700^\circ\text{C}$  nos refratários contendo carbono ligados à resina, foram atribuídos à perda de peso associada à liberação de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .

Entre  $700^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$ , o aumento da densidade decorre do ganho de peso dos sistemas. A queda pronunciada da densidade, a partir de  $1300^\circ\text{C}$ , do sistema que contém carbono foi atribuída, parcialmente, a alta expansão térmica anisotrópica da grafita, que gera trincas e defeitos devido à sua retração no resfriamento [16].

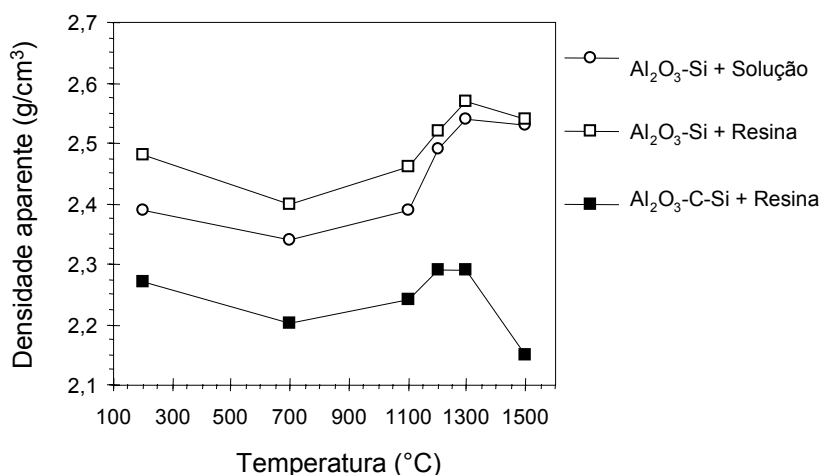


Figura 3.11 - Evolução da densidade de massa aparente em função da temperatura de tratamento térmico de diferentes sistemas [16].

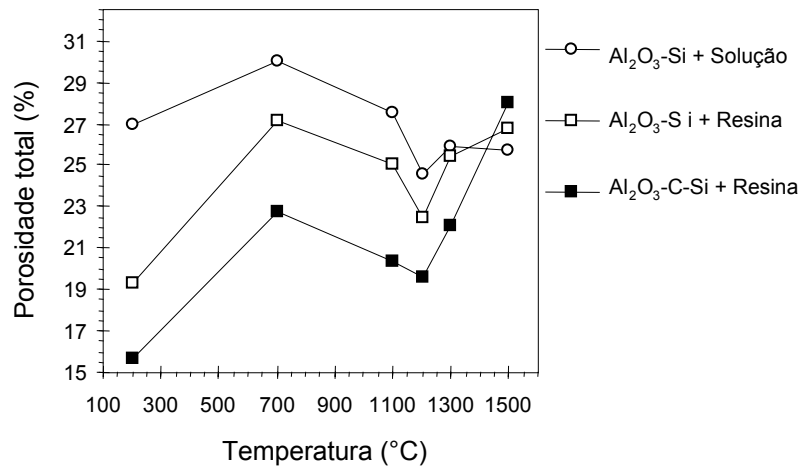


Figura 3.12 - Evolução da porosidade total em função da temperatura de tratamento térmico de diferentes sistemas [16].

A resistência mecânica em função da temperatura reflete nitidamente a variação da densidade de massa aparente (figura 3.13). O comportamento da resistência mecânica em alta temperatura é, também, influenciado pela oxidação do Si, que resulta em grandes vazios na microestrutura. O crescimento de cristais de mulita em elevadas temperaturas pode ter contribuído para a queda da resistência mecânica a 1500°C, devido às tensões geradas na microestrutura. As fases secundárias formadas durante tratamento térmico influenciam fortemente as propriedades dos compósitos [16].

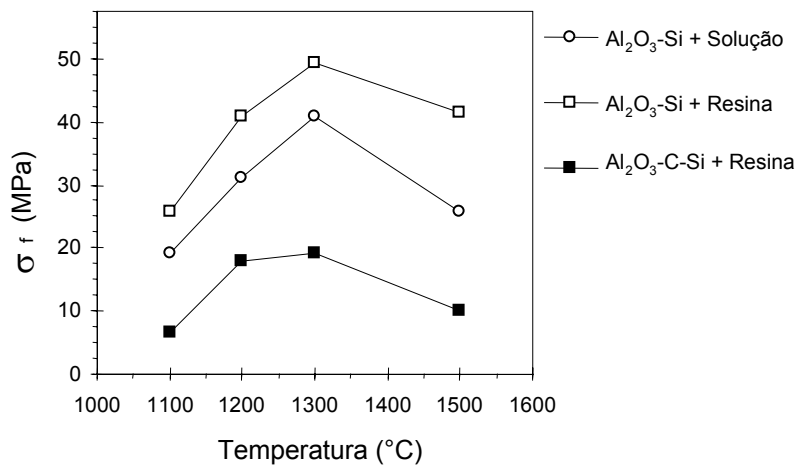


Figura 3.13 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura [16].

Nos compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Si + resina e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C - Si + resina, após coqueificação a 1300°C e 1500°C, respectivamente, foram observados vazios (poros) com Si remanescente (figura 3.14). Independente do tipo do compósito, tais poros são oriundos da oxidação do Si e simultânea migração de SiO<sub>(g)</sub> [16].

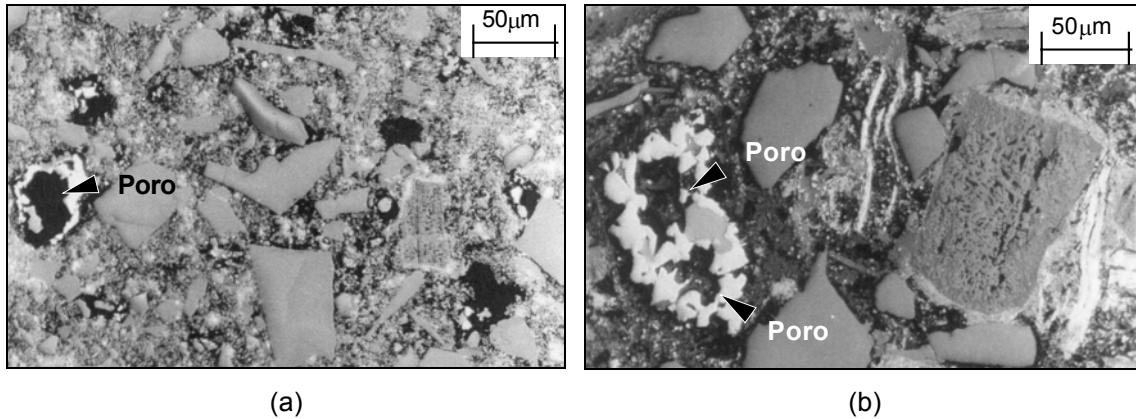


Figura 3.14 - Fotomicrografias dos compostos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Si + resina (a) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - C - Si + resina (b) coqueificados a  $1300^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ , respectivamente <sup>[16]</sup>.

### 3.3 Ligantes

Segundo Aneziris et al. <sup>[17]</sup>, na Europa, os ligantes usualmente empregados nos sistemas refratários contendo carbono são os piches de alcatrão mineral ou resinas sintéticas. Já na Ásia e Américas, os refratários do sistema óxido-C ligados à resina, contendo antioxidantes, são os preferidos. Ambos os ligantes possuem vantagens e desvantagens (tabela 3.1) <sup>[18,19]</sup>. Por exemplo, a principal desvantagem do piche derivado de alcatrão é a presença de compostos carcinogênicos, especialmente o benzo[a]pireno <sup>[17,20]</sup>. Já os refratários manufacturados com resina fenólica possuem menor resistência ao choque térmico e à oxidação devido a formação de fase isotrópica de resíduo de coque.

Tabela 3.1 - Características relativas dos ligantes orgânicos empregados em refratários dos sistemas óxidos-C <sup>[18]</sup>.

Características	<i>Resol</i>	<i>Novolaca</i>	Piche
	Resina		
Resistência a verde	Boa	Boa	Baixa
Manuseio	Boa	Boa	Baixa
Carbono fixo	Boa	Boa	Boa
Resistência à oxidação	Moderada	Moderada	Boa
Resistência em altas temperaturas	Boa	Boa	Baixa
Resistência ao choque térmico	Baixa	Baixa	Boa

Os estudos e desenvolvimentos envolvendo novos sistemas ligantes, como por exemplo o *carbo-resin* proposto por Buchebner et al. <sup>[20]</sup>, visam superar as deficiências ou desvantagens do piche ou resina fenólica (tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Características relativas dos ligantes orgânicos, incluindo as do *carbo-resin*, empregados em refratários dos sistemas óxidos-carbono [20].

Características		<i>Carbo-resin</i>	Resina fenólica	Piche
Ponto de amolecimento	(°C)	90	-	90
Resíduo da coqueificação	(%)	80 <sup>(*)</sup>	45	65 <sup>(*)</sup>
Temperatura de processamento	(°C)	130-200	20-45	130-200
Benzo[a]pireno (ligante)	(mg/kg)	300	-	12.000
Benzo[a]pireno (tijolo) <sup>(**)</sup>	(mg/kg)	3	-	30-60

<sup>(\*)</sup> Com adição de agente para desidrogenação

<sup>(\*\*)</sup> Limite recomendado na Alemanha: <50mg/kg

No Brasil, há vários anos, prevalecem os refratários manufaturados com resina fenólica e antioxidantes metálicos. Presume-se que essa tendência decorra das complexidades inerentes ao processamento de tijolos ligados a piche, como por exemplo: homogeneidade da mistura e prensagem à quente, e de ajustes nas instalações industriais do fabricante de refratários para atender às exigências requeridas pelos órgãos ambientais.

De uma forma geral, a preocupação com o sistema de ligação desses materiais resulta basicamente das diferentes características proporcionadas pelo piche ou resina fenólica. Por exemplo, durante a *pirólise*, o piche passa por um estágio de mesofase líquida a semi-coque entre 400°C a 550°C levando a um caráter grafitico (orientação molecular) entre 650°C e 1000°C. Já o carbono secundário derivado da resina fenólica tradicional não possui caráter grafitico, ou seja, durante a sua formação não há qualquer indicativo de ordenação de longa distância. Ao contrário, a resina se caracteriza na forma de carbono isotrópico vítreo (figura 3.15) [18,19].

Adicionalmente, o piche propicia ao refratário maior resistência ao dano por choque térmico. Especula-se que o piche residual nos poros possa dissipar parte da energia de deformação elástica armazenada no corpo durante a sua *pirólise* via estados de mesofase e grafitização, quando uma tensão é aplicada ao refratário. Portanto, a maior integridade do refratário



contendo piche após o tratamento térmico inicial, quando comparado com o ligado à resina fenólica, seria responsável pela sua maior resistência ao dano por choque térmico <sup>[18]</sup>.

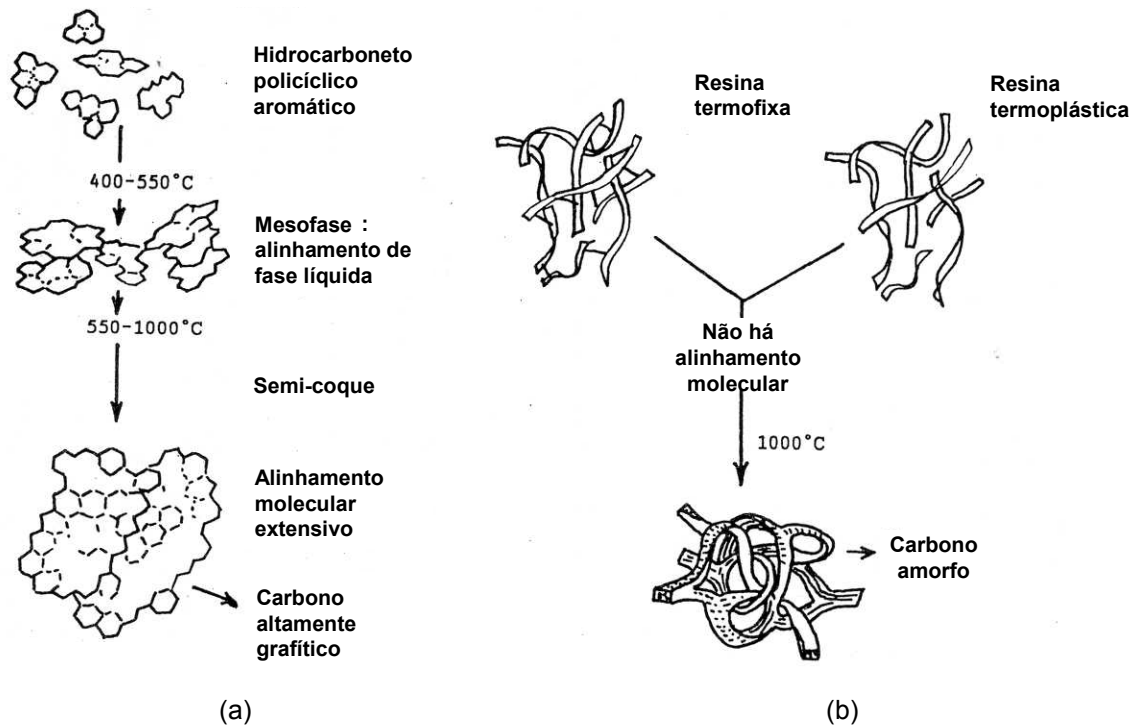


Figura 3.15 - Representação esquemática da evolução das características estruturais do piche (a) e resina (b) com a temperatura de tratamento térmico <sup>[18]</sup>.

Numa abordagem semelhante, Yamamura et al. <sup>[19]</sup> concluíram que o carbono formado pela resina fenólica na carbonização possui uma estrutura amorfa, que constitui uma das razões para a menor resistência ao dano por choque térmico dos tijolos de MgO - C.

Outra característica que difere o piche da resina fenólica é a sua maior expansão permanente durante tratamento térmico. Por exemplo, segundo Borzov et al. <sup>[21]</sup>, na direção de prensagem do tijolo de MgO - C (C = 14% em peso) a variação dimensional do piche é cerca de 5 vezes superior a da resina fenólica. Embora esses autores <sup>[21]</sup> não tenham mencionado, a variação volumétrica positiva é importante para fechar as juntas do revestimento, o que contribuiu para reduzir o lascamento das arestas da face quente dos tijolos devido à sua movimentação durante os esforços mecânicos. Adicionalmente, a penetração de metal nas juntas e na parte posterior do revestimento é reduzida. Portanto, a expansão proposital do refratário ligado a resina, resultante da presença de antioxidantes, não é tema de preocupação quando se trata de tijolos ligados a piche.

Segundo Kanno et al. <sup>[22]</sup>, a resina fenólica possui boas características quanto a molhabilidade de óxidos (MgO) e moldagem. Também possui maior quantidade de carbono quando comparada a outras resinas. Entretanto, a resina não é considerada como ligante ideal devido à baixa quantidade de carbono, quando comparada a outros precursores do carbono, a alta retração acima de 600°C e a menor capacidade de formar grafita. Estas características proporcionam ao tijolo refratário menor resistência mecânica, ao dano por choque térmico e à corrosão em altas temperaturas.

Com relação à produção de ligantes alternativos, embora a indústria de refratários, juntamente com os fornecedores de resinas, tenha dirigido um grande esforço para o desenvolvimento de ligantes que produzam melhorias nas propriedades dos refratários e, ao mesmo tempo, possuam baixas emissões de substâncias prejudiciais à saúde, ambos os ligantes (resina e piche) continuam sendo empregados, provavelmente, face à combinação de boas propriedades com custo relativamente baixo.

Em síntese, há uma tendência generalizada em buscar um maior compromisso entre a resistência à oxidação e ao choque térmico. Por isso, os materiais modernos normalmente são projetados com base na otimização da quantidade e tipo de carbono e antioxidante, ajuste na granulometria, controle da distribuição do tamanho de poros do agregado e substituição da tradicional resina fenólica por novos ligantes, os quais tendem a formar fase cristalina durante o emprego industrial do refratário.

### **3.4 Mecânica de fratura**

Segundo Sakai <sup>[23]</sup>, o comportamento da fratura de refratários é muito mais complexo do que, por exemplo, o dos metais e não pode ser entendido simplesmente empregando a mecânica de fratura linear. Se o tamanho da zona de processo (figura 3.16) não for desprezível, o comportamento macroscópico da fratura torna-se não linear, gerando o denominado comportamento da curva-R, em que, a tenacidade a fratura ( $K_C$ ) (equação 3.21), que deveria por natureza ser uma propriedade constante, varia com o crescimento da trinca (figura 3.17) <sup>[23,24]</sup>.

$$K_c = (2E\gamma_{\text{eff}})^{\frac{1}{2}}, \quad (3.21)$$

em que:  $\gamma_{\text{eff}}$  é energia efetiva, que corresponde à soma de  $\gamma_0$ , energia de superfície para quebrar as ligações químicas, e  $\gamma_p$ , energia dissipada pela micro-deformação plástica na ponta da trinca.

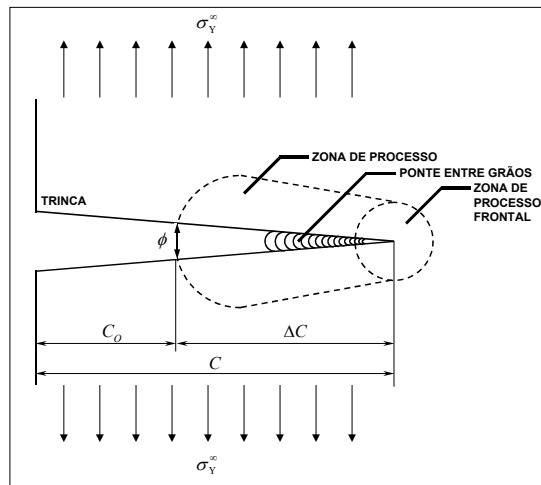


Figura 3.16 – Representação esquemática da zona de processo da trinca [23].

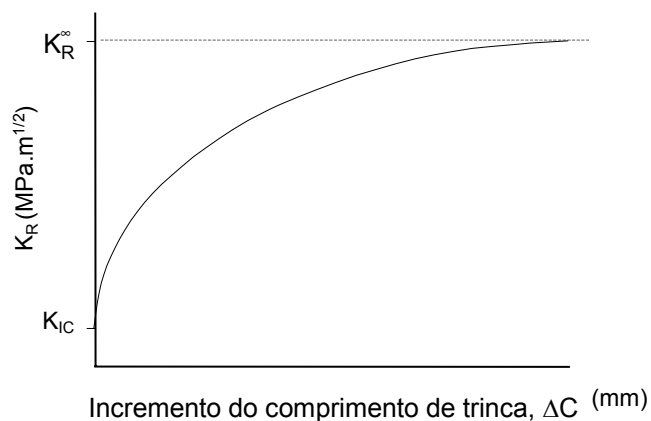


Figura 3.17 - Representação do comportamento da curva-R crescente evidenciando a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) e resistência ao crescimento da trinca ( $K_R$ ), que correspondem, respectivamente, a iniciação da fratura e propagação da trinca [23].

$K_R^\infty$  possui um significado físico diferente da tenacidade a fratura ( $K_C$ ) e corresponde ao regime permanente dos efeitos da energia de deformação residual e *grain bridging* na zona do rastro da trinca. O fator crítico de intensidade de tensão  $K_R^\infty$  (equação 3.22) está correlacionado aos efeitos dos mecanismos de interação da trinca. Portanto, o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico ( $R''''$ ), apresentado e discutido posteriormente, que representa a resistência a propagação de trinca decorrente do dano por choque térmico está diretamente relacionado a  $K_R^\infty$  [22,23].

$$K_R^\infty = (2E\gamma_{wof})^{\frac{1}{2}}, \quad (3.22)$$

em que  $\gamma_{wof}$  é a energia total de fratura.

A curva-R crescente de refratários apresentada na figura 3.17, pode ser atribuída ao efeito da energia de deformação residual na zona do rastro da trinca, bem como à tração do *grain bridging* e à tração *interlocking* desenvolvidos ao longo da superfície de fratura no rastro da trinca. O *interlocking traction* é o agarramento mecânico que os agregados exercem nas duas superfícies de fratura, no rastro da trinca, a medida que a frente da trinca se propaga e as superfícies criadas se afastam uma da outra. Esse agarramento mecânico gera atrito que consome parte da energia de deformação elástica do sistema, a qual seria consumida na propagação da trinca. Isso favorece a dissipação de energia, resultando numa propagação de trinca menor ou obrigando a trinca a consumir mais energia. Os agregados fazem também esse papel de pontes, mas só são eficientes enquanto causam esse atrito. Não existe uma tradução oficial para esse termo, mas poderia ser: (i) agarramento mecânico dos agregados que formam pontes; (ii) o atrito causado pelo agarramento mecânico das pontes de agregados ou; (iii) o atrito devido ao travamento provocado pelas pontes de agregados.

Na zona do rastro da trinca, podem existir microtrincamento e transformação de fases devido à deformação irreversível. Presume-se que as tensões de compressão originadas desse fenômeno protejam as tensões da ponta da trinca de tensões externas. Esse é o efeito da energia de deformação residual. Por sua vez, o efeito da tração do *grain bridging* é análogo ao efeito do *pull-out* de fibras (figura 3.18), observado nos compósitos reforçados por fibras, cuja tração do *grain bridging* entre as superfícies de fratura reduz a tensão na ponta da trinca <sup>[23]</sup>.

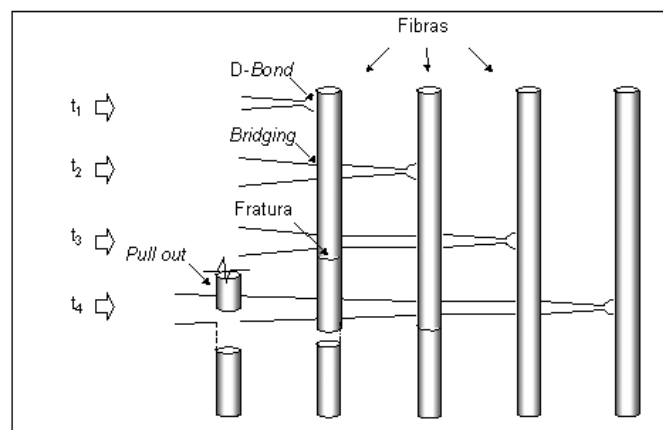


Figura 3.18 - Representação esquemática do *pull out* (arrancamento de fibras).

No instante  $t_1$ , ocorre o efeito do *D-bond* (deslocamento da fibra da matriz), que conduz ao aumento do raio de curvatura da ponta da trinca. No instante  $t_2$ , aparece o *bridging* seguido de *D-Bond*. No instante  $t_3$ , há fratura da fibra e, simultaneamente, ocorrem o *bridging* e *D-Bond*. No instante  $t_4$ , prevalecem o *pull out*, que é acompanhado de fratura da fibra, o *bridging* e o *D-Bond*.

Acredita-se que os efeitos da energia de deformação residual e os efeitos do *grain bridging* possam provocar um aumento nos valores de tenacidade à fratura de 0,5 a  $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , cujos valores de  $K_{IC}$  variam entre  $0,2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e  $1,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Nos metais, o aumento é apenas cerca de 1% a 2%, cujos valores de  $K_{IC}$  variam entre  $20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e  $150\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [23].

A figura 3.19 mostra um exemplo de curva-R, evidenciando seu comportamento crescente bem definido no estágio inicial da extensão da trinca ( $\Delta C$ ). Quando a frente da trinca propagante alcança o final da superfície da amostra há um decréscimo na curva-R, que está associado ao tamanho de agregado e sua microestrutura. Por exemplo, para refratário que contém agregados muito finos e zona de processo de microtrincamento grande, um decréscimo na curva-R é, normalmente, observado quando  $\alpha = C/W \cong 1$ . Entretanto, o refratário que contém agregados grandes normalmente apresenta uma curva-R crescente [23].

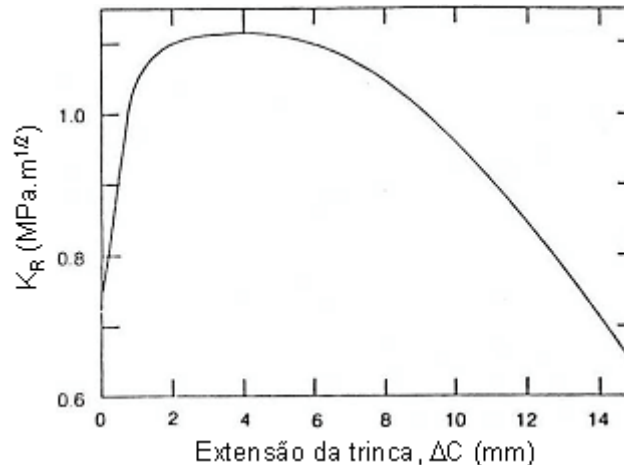


Figura 3.19 - Curva-R crescente de grafita policristalina isotrópica [23].

Sakai [23] determinou o comportamento da curva-R de grafita policristalina isotrópica, a qual possui alta resistência ao dano por choque térmico, medida em amostras com diferentes profundidades de entalhe ( $0,3 \leq C_0/W_0 \leq 0,9$ ) (figura 3.20). A curva pontilhada representa a dependência inicial da profundidade do entalhe da tenacidade à fratura ( $K_C$ ) na iniciação da trinca, isto é, a tenacidade à fratura sem os efeitos da energia de deformação residual e o efeito do *grain bridging* na zona de rastro da trinca. A tendência comum para todas as

amostras com diferentes profundidades iniciais de entalhe é um aumento rápido de  $K_R$  no estágio inicial do crescimento da trinca, seguido pelo decréscimo de  $K_R$ . Para amostra que possui menor comprimento inicial de entalhe ( $\alpha_0 = 0,3$  a  $0,5$ ), é evidente que a resistência estacionária ( $K_R^\infty$ ) corresponde a propagação de trinca constante definida na figura 3.17.

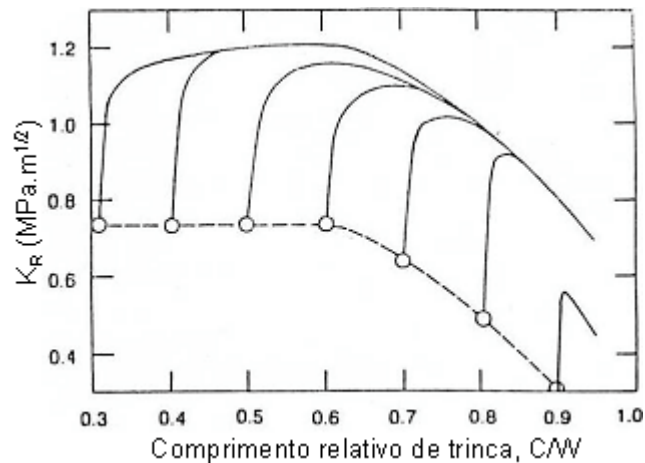


Figura 3.20 - Comportamento da Curva-R de refração de grafita com sete diferentes comprimentos de entalhe ( $C_0/W_0$ ) [23].

### 3.5 Resistência ao choque térmico

A energia total de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) é um dos parâmetros mais empregados para caracterizar a resistência ao crescimento de trincas em refratários e compósitos. Em termos de propriedades físicas relevantes para a resistência ao dano por choque térmico,  $\gamma_{wof}$  é um dos parâmetros de maior interesse [25,26,27]. A energia total de fratura corresponde à soma de  $\gamma_o$ , energia de superfície para quebrar as ligações químicas,  $\gamma_p$ , energia dissipada pela micro-deformação plástica na ponta da trinca,  $\gamma_R$ , energia resultante da interação da trinca com a microestrutura do material e,  $\gamma_{ir}$ , que corresponde aos processos de deformação irreversíveis que dissipam energia (equação 3.23). O termo  $\gamma_{ir}$  é a média da energia consumida por unidade de área que está associada ao *creep* promovido pelo fluxo viscoso. Esse mecanismo ocorre no volume à frente da ponta da trinca [25,27,28].

$$\gamma_{wof} = \gamma_o + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{ir} \quad (3.23)$$

Segundo a teoria unificada de choque térmico proposta por Hasselman [29], a força motriz para a propagação de trincas é proporcional à energia de deformação elástica armazenada no corpo no instante da fratura (equação 3.24). Essa energia é diretamente proporcional a razão  $\sigma_f^2/E$ , em que  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura e E o módulo de elasticidade do material.

$$U_e = \frac{\sigma_f^2(1-\mu)}{2E}, \quad (3.24)$$

em que  $\mu$  é a razão de *Poisson*.

A propagação da trinca pode ocorrer de modo quasi-estático ou cinético, dependendo do seu tamanho antes do choque térmico. As expressões analíticas para o critério de propagação de trinca são baseadas em parâmetros de resistência ao choque térmico propostos por Hasselman<sup>[29]</sup>. A validade da correlação desses parâmetros com a resistência ao choque térmico tem sido amplamente verificada na prática<sup>[25,27,30,31]</sup>.

Hasselman<sup>[29]</sup> propôs um parâmetro de resistência ao dano por choque, denominado  $R''''$  (equação 3.25), que é a relação entre a energia para propagar a trinca ( $\gamma_{wof}$ ) e energia elástica armazenada no corpo ( $U_e$ ). Esse parâmetro foi especificamente derivado para materiais com elevada resistência mecânica ou com trincas inicialmente curtas<sup>[25]</sup>.

$$R'''' = \frac{E\gamma_{wof}}{\sigma_f^2}. \quad (3.25)$$

Subseqüentemente, Hasselman<sup>[29]</sup> desenvolveu a teoria unificada para início de fratura e propagação de trinca por choque térmico para um sólido uniformemente resfriado, definindo um parâmetro para a estabilidade de trincas ( $R_{st}$ ) para refratários de menor resistência mecânica, contendo trincas inicialmente longas e dessa forma, sujeitos ao crescimento quasi-estático de trincas (equação 3.26). Essa energia é diretamente proporcional a razão  $\sigma_f^2/E$ , onde  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura e  $E$  o módulo de elasticidade do material. A expressão teoria unificada é, por sua vez, decorrente dos parâmetros de resistência ao início de propagação da trinca e resistência ao dano por choque térmico, os quais foram desenvolvidos usando o mesmo modelo:

$$R_{st} = \left( \frac{\gamma_{wof}}{\alpha^2 E} \right)^{1/2}, \quad (3.26)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear.

A similaridade das equações 3.25 e 3.26 é uma conseqüência natural do balanço de energia da teoria unificada de Hasselman<sup>[29]</sup>. As tensões térmicas são proporcionais a  $\alpha E$  e, assim, o termo  $(\alpha^2 E)^{1/2}$  no denominador da equação que define  $R_{st}$  é, até certo ponto, análogo à relação

$\sigma_f^2/E$  da equação de R'''. Ambos os parâmetros são relações entre energias, sendo governados nos seus numeradores pelo termo energia total de fratura. Desse modo, materiais refratários com alta resistência ao dano por choque térmico apresentam elevados valores de energia total de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) e baixos valores de energia de deformação elástica armazenada no corpo no instante da fratura [25,27, 29,30].

Muito embora a mecânica de fratura seja uma importante ferramenta no estudo do processo de lascamento dos tijolos refratários do sistema  $Al_2O_3 - SiC - C$ , neste trabalho será focada a avaliação das propriedades julgadas pelo autor como sendo de maior interesse na seleção de refratários para carro torpedo.

### **3.6 Mecanismos de desgaste e lascamento**

De uma forma geral, o desgaste dos refratários decorre de fenômenos de natureza química e/ou física, tais como corrosão, incluindo à oxidação do carbono, erosão e fratura. Com relação a esse último, os fatores que concorrem de forma simultânea ou não para o desgaste dos materiais refratários são as tensões de natureza mecânica e térmica. Por exemplo, a prática de pré-aquecimento, a ciclagem térmica, o comportamento da carcaça metálica dos vasos metalúrgicos e as modificações estruturais ao longo do comprimento do refratário exercem grande influência no desempenho desses materiais.

Embora o desgaste por corrosão seja também de grande importância para o desempenho industrial dos refratários para carros torpedo, atualmente a vida dos refratários para carros torpedo tem sido limitada por trincas que se formam junto à face quente dos tijolos e se propagam, levando ao lascamento de uma porção do tijolo. Por esse motivo, nesse tópico, são enfocados os mecanismos associados à fratura do refratário de  $Al_2O_3 - SiC - C$  para carros torpedo.

Nesse contexto, Hirota et al. [32] estudaram o desgaste de refratários para carros torpedo, considerando-se, essencialmente, o lascamento da face quente do tijolo. A figura 3.21 mostra uma fotografia de um tijolo de  $Al_2O_3 - SiC - C$ , após emprego industrial, evidenciando a formação trincas junto à face quente do refratário.



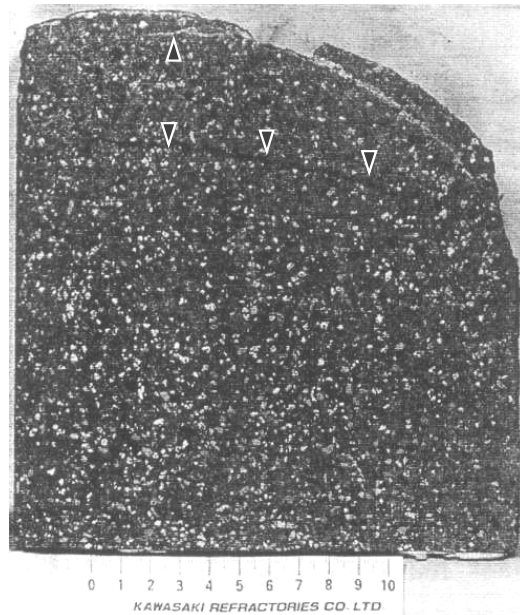


Figura 3.21 - Fotografia de um tijolo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C retirado da região do cone do carro torpedo, após emprego industrial, evidenciando trincas próximas à face quente do refratário <sup>[32]</sup>.

Normalmente, a resistência à corrosão por escória/metal do refratário contendo C é superior a do convencional. Além disso, a otimização do teor de C, juntamente com a quantidade de  $\text{SiO}_2$ , é importante para reduzir o trincamento do tijolo devido à sinterização e tensões internas. Em síntese, o aumento do teor de C melhora a resistência à corrosão e ao choque térmico. A redução do teor de  $\text{SiO}_2$  leva à diminuição da corrosão e minimiza a sinterização do tijolo. Segundo estes autores <sup>[32]</sup>, esses dois conceitos têm sido amplamente utilizados para projetar os refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C de alto desempenho.

Hirota et al. <sup>[32]</sup> também simularam a distribuição de tensões térmicas ao longo do comprimento de tijolos de dolomita e magnésia (tabela 3.3), quando aquecidos subitamente em uma de suas extremidades (figura 3.22).

Tabela 3.3 - Propriedades dos tijolos de dolomita e magnésia [32].

Denominação		Dolomita	Magnésia
Porosidade aparente	(%)	15,0	13,3
Densidade de massa aparente	(g/cm <sup>3</sup> )	2,96	3,01
Resistência à compressão à temperatura ambiente	(MPa)	26	54
Resistência à flexão	25°C	11	21
	800°C	8	16
	1100°C	5	5
Módulo de elasticidade	(GPa)	7	12
MgO	(%)	90,0	94,0
CaO		8,1	0,8
SiO <sub>2</sub>		1,3	2,6

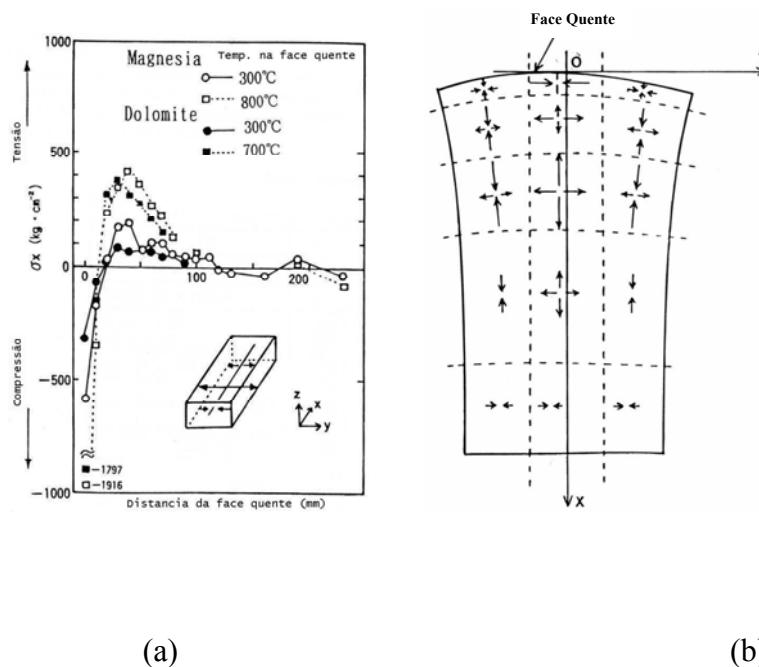


Figura 3.22 - Magnitude (a) e distribuição das tensões térmicas (b) no aquecimento em uma das faces menores de tijolos de dolomita e magnésia [32].

A figura 3.22 indica que a tensão de tração é máxima a aproximadamente 40mm da face quente do tijolo. Considerando-se as práticas operacionais relativas ao transporte de gusa em carro torpedo, solicitação térmica dessa magnitude poderia ocorrer, por exemplo, durante carregamento do gusa no carro torpedo. Sob tais condições, o revestimento refratário, após considerável perda térmica decorrente do trajeto do carro torpedo da aciaria para o alto-forno, experimenta um aumento súbito de temperatura, cujo grau de severidade depende da temperatura da face quente do revestimento. Presume-se que essa prática normal concorra, de forma substancial, para a formação e propagação de trincas nos refratários para carro torpedo.

Nesse sentido, para reduzir o desgaste por lascamento, Hirota et al. [32] caracterizaram diferentes formulações do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C (tabela 3.4), que incluem uma combinação de piche especial e dois tipos de antioxidantes metálicos não mencionados. Nota-se que a quantidade de antioxidantes nos produtos desenvolvidos é menor que a quantidade destes no tijolo normal. Além disso, nenhuma diferença significativa de propriedades mecânicas foi observada por conta da adição dos antioxidantes e piche especial antes do tratamento térmico do refratário.

Tabela 3.4 - Propriedades de compósitos do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C curados a 200°C [32].

Denominação		Normal	Melhorado				
Quantidade de Metal	M	A	B	C	B	B	C
	N	A	B	C	B	B	C
Piche especial em pó		Não			Adição		
Porosidade aparente (%)		8,9	8,5	8,7	9,1	9,0	8,9
Densidade de massa aparente (g/cm <sup>3</sup> )		2,85	2,85	2,85	2,84	2,84	2,84
Resistência a compressão (MPa)		45	42	46	41	43	42
Módulo de elasticidade (GPa)		35	34	34	33	32	32
Resistência à flexão (MPa)	25°C	12	12	12	11	11	11
	1000°C	12	12	11	12	10	10
Expansão térmica a 1000°C (%)		0,44	0,43	0,43	0,42	0,41	0,41
Variação linear a 1500°C x 2h (%)		0	0	+0,01	+0,01	+0,01	0
SiO <sub>2</sub>	(%)	5	5	5	5	5	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		69	69	69	69	69	69
SiC		7	7	7	7	7	7
C		15	15	15	15	15	15

Quantidade de metal: A > B > C

Segundo Hirota et al. [32], quando submetido a um aumento progressivo de temperatura até 1500°C em atmosfera de N<sub>2</sub>, sob tensão constante de 0,1MPa, os efeitos dos aditivos no refratário tornam-se notórios na curva de deformação sob carga (figura 3.23).

Com a adição de piche, houve considerável retração dos sistemas em temperaturas acima de 400°C. Além disso, a redução da quantidade de antioxidantes implicou em menor expansão para os sistemas isentos de piche e maior retração para aqueles contendo piche. Segundo os autores [32], o ponto de amolecimento e o C fixo do piche especial são maiores que os do piche normal. Por causa dessas características, a estrutura inicial do tijolo contendo piche é mantida durante o aquecimento, porém são desenvolvidas cavidades ou vazios devido a evaporação da matéria volátil. A carcaça de piche residual liga fortemente outros componente da estrutura

devido ao efeito de sinterização. Os autores [32] consideraram que a presença dessas cavidades possa contribuir para a dissipação de energia de deformação elástica. Para evitar que as cavidades sejam totalmente preenchidas por fases secundárias, formadas a partir dos antioxidantes metálicos, o interessante é, otimizar a quantidade de antioxidantes metálicos no refratário.

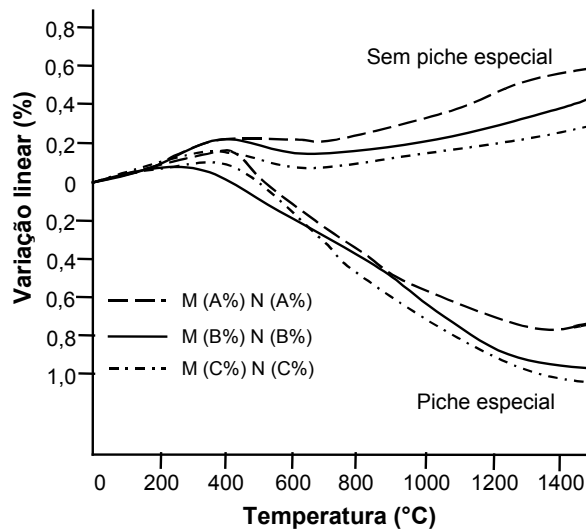


Figura 3.23 - Influência da presença de piche especial e da quantidade de antioxidantes metálicos no comportamento da deformação sob carga, sob tensão de 0,1MPa, de tijolos do sistema  $Al_2O_3 - SiC - C$  [32].

Segundo Hirota et al. [32], o principal mecanismo de desgaste assumido, considerando-se o tipo de degradação, decorre de tensões térmicas desenvolvidas no sistema. A figura 3.24 mostra esquematicamente o mecanismo de desgaste proposto.

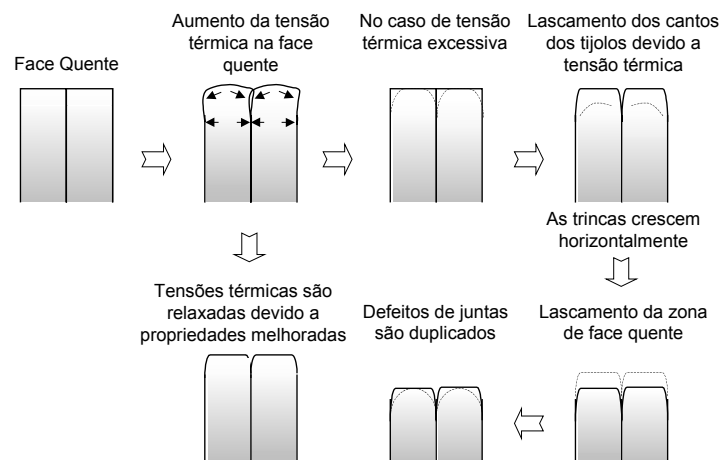


Figura 3.24 - Representação esquemática de um dos mecanismos de desgaste dos tijolos para carro torpedo [32].

Na usina de *Yawata*, no início da década de 90, o revestimento para carros torpedo também apresentou desgaste por lascamento semelhante ao observado na Usiminas. Na ocasião, o índice de pré-tratamento de gusa no carro torpedo era de aproximadamente 60%. A tabela 3.5 mostra as propriedades dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  convencionais empregados nesse revestimento <sup>[33]</sup>.

Tabela 3.5 - Propriedades de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  convencionais empregados no revestimento de carros torpedo <sup>[33]</sup>.

Denominação		$\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiC - C	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Porosidade aparente (%)		11,2	18,6
Densidade de massa aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,78	2,62
Resistência a compressão (MPa)		53	105
Resistência à flexão (MPa)	25°C	23,0	-
	1450°C	5,2	-
Corrosão (%) <sup>(*)</sup>		100	12
$\text{Al}_2\text{O}_3$	(%)	59	77
$\text{SiO}_2$		7	19
SiC		18	-
C		10	-

<sup>(\*)</sup> Teste de ataque por escória em forno rotativo a 1350°C x 4h - escória de De-[P]

Os refratários mencionados (tabela 3.5) apresentaram elevado nível de corrosão de juntas, trincas, lascamento e oxidação junto à face fria do revestimento.

A figura 3.25 mostra o aspecto de dois tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, evidenciando a sua fratura a cerca de 50mm da face quente do refratário, após o revestimento ter sido submetido a 150 viagens <sup>[33]</sup>.

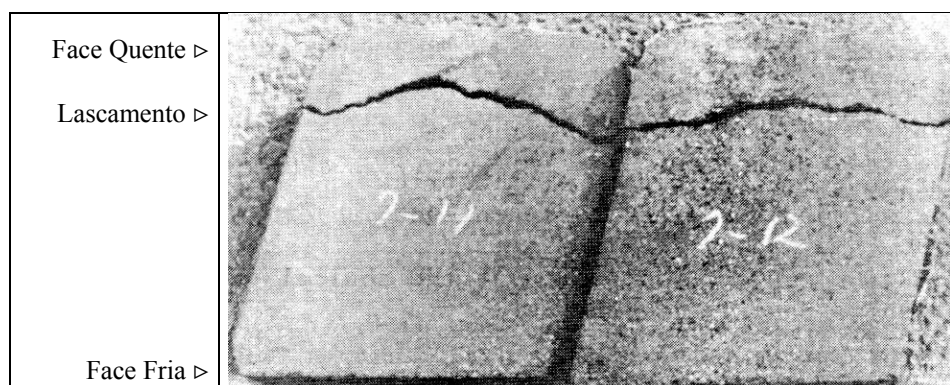


Figura 3.25 - Fotografia evidenciando o aspecto de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo após 150 viagens <sup>[33]</sup>.

Com o intuito de minimizar os problemas relacionados à oxidação e, sobretudo, ao lascamento dos tijolos, foi introduzido um quarto componente no tijolo de  $Al_2O_3$  - SiC - C (tabela 3.6) <sup>[33]</sup>.

Tabela 3.6 - Composição das novas formulações de refratários de  $Al_2O_3$  - SiC - C <sup>[33]</sup>.

Denominação		Tamanho	A	B	C	D
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Max. 3mm	70%			
SiC		Max. 74µm	10%			
Grafita		Max. 0,5µm	15%			
Aditivos	Al	Máx. 74µm	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
	Si	Max. 74µm	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
	<i>Roseki</i> (*)	Max. 63µm	-	5,0%	-	-
	Vidro Borosilicato (*)	Max. 44µm	-	-	3,0%	-
	SiO <sub>2</sub> ultra fino (*)	Max. 5µm	-	-	-	0,3%

(\*) Quarto componente

Os compactos resultantes dessas novas composições foram submetidos a testes laboratoriais para avaliar a sua resistência à oxidação (1000°C e 1200°C), resistência ao choque térmico e resistência ao ataque por escória em forno rotativo (~1400°C x 5h). Quanto a resistência à oxidação, o tijolo C, que contém vidro borosilicato, apresentou melhor desempenho, principalmente a 1200°C. Do mesmo modo, o tijolo C foi aquele que exibiu o melhor desempenho em termos de resistência ao dano por choque térmico, o qual foi avaliado por meio da medida do módulo de elasticidade de amostras resfriadas subitamente a partir de 1450°C. Dessa forma, considerando-se o potencial do tijolo C, principalmente com relação ao dano por choque térmico, os autores <sup>[33]</sup> concentraram esforços para otimizar a sua composição, por meio do ajuste do teor de vidro borosilicato em torno de 2% (tabela 3.7). A formulação desenvolvida apresentou resistência mecânica, à oxidação e à corrosão superiores. Além disso, exibiu deformação por fluência (*creep* a 1450°C durante 5 horas, sob tensão de 0,6MPa) de 2,2%. Esse valor é muito superior aos dos tijolos de  $Al_2O_3$  - SiC - C convencionais e A (tabela 3.7), os quais apresentaram deformação de 0,5%. Segundo Shimada et al. <sup>[33]</sup> essa é a característica especial que difere o refratário desenvolvido C do tijolo A melhorado. Adicionalmente, o tijolo C, no teste para avaliar a resistência ao dano por choque térmico, não apresentou formação de trincas mesmo após 6 ciclos térmicos (teste do painel - 1450°C com resfriamento por ar durante 30 minutos).

Tabela 3.7 - Propriedades gerais dos tijolos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C melhorados para revestimento de carros torpedo <sup>[33]</sup>.

Denominação		Convencional	A Melhorado	C <sup>(*)</sup> Melhorado
Densidade de massa aparente	(g/cm <sup>3</sup> )	2,78	2,89	2,94
Porosidade aparente	(%)	11,2	7,0	3,16
Resistência a compressão	(MPa)	53,0	40,5	45,8
Resistência à flexão (MPa)	25°C	23,0	10,5	13,2
	1000°C	14,0	22,3	18,0
	1200°C	15,0	21,5	20,0
	1400°C	9,8	20,0	17,5
	1500°C	4,7	13,5	17,4
Oxidação (%)	1000°C	59,2	52,1	49,0
	1200°C	42,7	29,8	26,0
Escorificação (%)	De [Si]	22,2	7,0	6,8
	De [P]	10,4	5,2	4,0
Creep a 1450°C x 5h - 0,6MPa (%)		0,5	0,5	2,2
Choque térmico	1450°C x 4h 6 ciclos ↓↑ (ar x 30min)	Lascamento na face quente Oxidação nas faces quente e fria	Trincas na face quente Oxidação nas faces quente e fria	Nenhuma trinca Ausência de oxidação
Expansão a 1450°C (%)		1,05	0,95	0,86

(\*) Tijolo com adição de 2% de vidro borossilicato

De [Si] = abreviação de dessiliciação

De [P] = abreviação de desfosforação

Diferente dos metais onde a fluência ocorre pelo escoamento lento do material, em refratários a fluência ocorre pela formação de fase líquida.

Embora os autores <sup>[33]</sup> tenham considerado que a deformação de 2,2% seja importante como mecanismo para a dissipação de energia elástica armazenada, isso pode representar um grande problema, caso o tijolo não possua alta resistência à flexão em temperaturas elevadas. Caso contrário, o desgaste por erosão, durante carregamento ou pré-tratamento do gusa, seria significativamente superior ao dos demais tijolos, implicando na predominância de outro modo de degradação do revestimento, ou seja, erosão e corrosão.

Por tudo isso, é importante que os refratários para carros torpedo sejam desenvolvidos levando-se em consideração um compromisso entre a resistência ao dano por choque térmico e resistência à corrosão.

Nesse contexto, o principal propósito da adição de vidro borosilicato, combinado com o antioxidante metálico Al, é formar um filme em torno das partículas de grafita e de SiC e restringir a sua oxidação. Adicionalmente, essa combinação (vidro borosilicato + Al) contribui para melhorar a resistência ao dano por choque térmico. Isso ocorre porque o tijolo apresenta maior deformação visco-elástica, o que favorece a dissipação de energia elástica armazenada no corpo. Esse mecanismo de deformação ainda não está bem esclarecido.

Nesse sentido, segundo Nishi et al. <sup>[34]</sup>, as modificações efetuadas na formulação de tijolos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C, para aumentar a sua resistência à corrosão, conduziram à formação de trincas paralelas à face quente e lascamento dos tijolos. Essas alterações consistiram, basicamente, na redução do teor de SiC de 15% para 5% e no aumento da quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 66% para 79%. Após aplicação industrial dos novos produtos, verificou-se a formação de trincas paralelas e perpendiculares à face quente dos tijolos. As trincas perpendiculares cortaram as trincas paralelas, indicando que a sua formação poderia ocorrer anteriormente às trincas paralelas.

Com vistas a determinar as causas do desgaste prematuro do refratário por lascamento, os autores <sup>[34]</sup> determinaram a resistência mecânica, porosidade aparente e densidade aparente a partir da face quente de tijolos após emprego industrial (160 ciclos), conforme as figuras 3.26 e 3.27.

O comportamento do módulo de ruptura e da porosidade aparente ao longo do comprimento dos tijolos A e B é semelhante. Porém, o tijolo B apresentou maior porosidade aparente e resistência mecânica <sup>[34]</sup>.

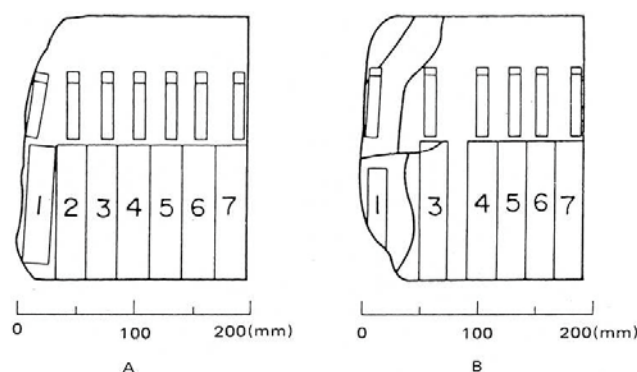


Figura 3.26 - Representação esquemática da retirada de amostras do tijolo de uso normal A e o tijolo supostamente melhorado B <sup>[34]</sup>.



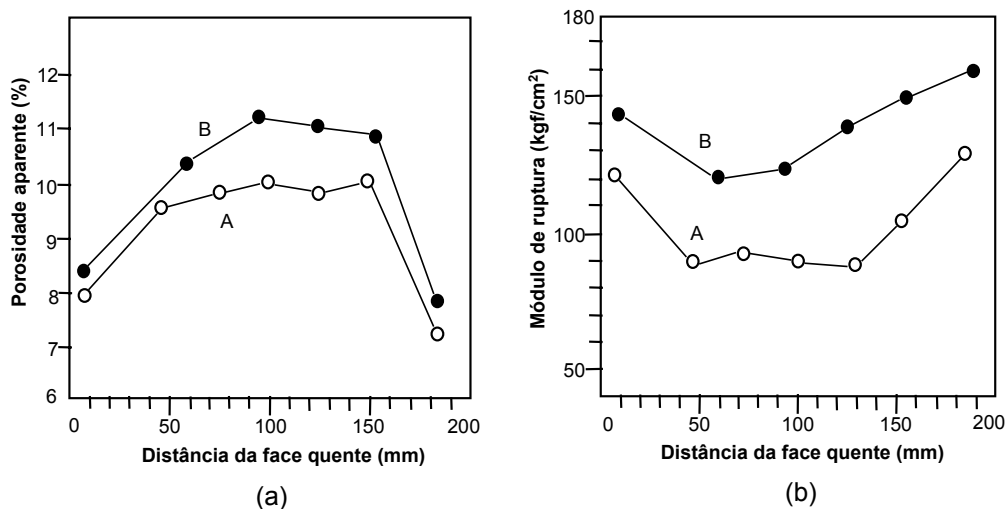


Figura 3.27 - Comportamento da porosidade aparente (a) e resistência à flexão (b) ao longo do comprimento dos tijolos A e B após emprego industrial. As amostras foram retiradas dos tijolos A e B conforme representação esquemática da figura 3.26 [34].

Com relação à expansão térmica, diferentemente do tijolo A, a amostra retirada próxima à face quente do tijolo B apresentou dilatação significativamente superior a da amostra extraída na região intermediária do refratário (100mm da face quente), principalmente a 1400°C (figura 3.28).

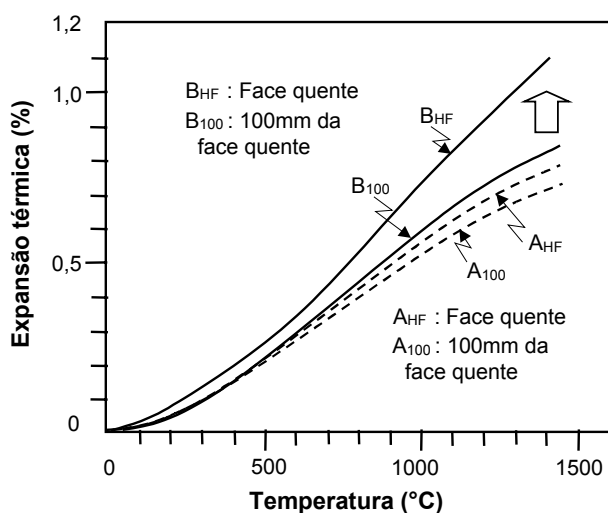


Figura 3.28 - Expansão térmica de amostras dos tijolos A e B após uso. As amostras foram retiradas dos tijolos A e B conforme representação esquemática da figura 3.26 [34].

Em síntese, Nishi et al. <sup>[34]</sup> concluíram que a formação de trincas paralelas à face quente do refratário B e subsequente lascamento são causados pela diferença de propriedades ao longo da espessura do revestimento, que é influenciada pela temperatura e longo período de permanência do refratário nessa condição. Presume-se que a sinterização mais pronunciada da região de maior temperatura do tijolo B seja o resultado do maior teor de  $Al_2O_3$  em compensação à redução da quantidade de SiC. Além disso, a distribuição mais homogênea do agregado de  $Al_2O_3$  foi influenciada pela presença de finos, que contribuiu também na sinterização do produto.

Com o intuito de equacionar esse problema, os autores <sup>[34]</sup> desenvolveram novos produtos com agregado de  $Al_2O_3$  mais grosso e grafita mais fina para melhorar a sua distribuição na matriz. Com a mesma quantidade de grafita, mas uniformemente distribuída, a sinterização do agregado de  $Al_2O_3$  é reduzida sem aumentar o teor de SiC. Entretanto, Nishi et al. <sup>[34]</sup> não mostraram os resultados do desempenho industrial desse novo produto.

Considerando-se o efeito das matérias-primas no desempenho desses materiais, Matsuo et al. <sup>[35]</sup> estudaram a formação de trincas paralelas à face quente de tijolos de  $Al_2O_3$  - SiC - C, empregando-se os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico  $R''''$  (equação 3.25) e  $R_{st}$  (equação 3.26), mencionados anteriormente. Segundo esses autores <sup>[35]</sup> o efeito do choque térmico não é expressivo.

No entanto, considerando-se a variação da resistência mecânica e porosidade ao longo dos tijolos, Matsuo et al. <sup>[35]</sup> apresentaram as seguintes observações com relação ao lascamento:

- (i) as trincas ocorreram naqueles tijolos cuja quantidade de  $SiO_2$  é igual ou superior a 11%;
- (ii) as trincas ocorreram nos tijolos manufaturados a partir de matérias-primas naturais.

Após o emprego industrial, a porosidade aparente e a resistência à flexão em temperatura ambiente não apresentaram variação substancial para o tijolo com baixa quantidade de  $SiO_2$  (3%), conforme a figura 3.29. Já no tijolo com teor de  $SiO_2$  (11%), a resistência à flexão em temperatura ambiente na face quente foi consideravelmente superior à do tijolo com baixa quantidade de  $SiO_2$ . No sentido da face fria, a resistência mecânica diminuiu substancialmente, o que gerou um gradiente, com relação à resistência mecânica, ao longo do tijolo. A porosidade aparente, por sua vez, no tijolo com alto teor de  $SiO_2$  apresentou um comportamento inverso ao da resistência mecânica.

Já no tijolo com elevado teor de  $SiO_2$  (11%), tanto a resistência à flexão à temperatura ambiente na face quente como a porosidade aparente apresentaram considerável variação. No

sentido da face quente, a porosidade aparente reduziu substancialmente. A resistência mecânica, por sua vez, apresentou um comportamento inverso ao da porosidade aparente [35].

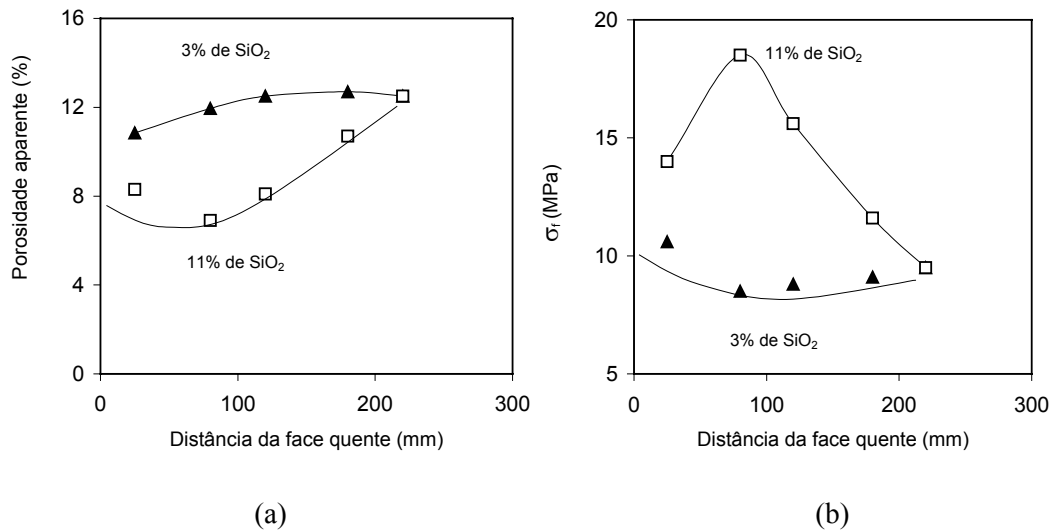


Figura 3.29 - Comportamento da porosidade aparente (a) e resistência à flexão à temperatura ambiente (b) ao longo do comprimento de tijolos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C [35].

Desse modo, Matsuo et al. [35] sugeriram que a formação de trincas paralelas à face quente esteja relacionada à sinterização mais pronunciada do tijolo no sentido de sua face quente, a qual implicou num gradiente de propriedades ao longo do comprimento do tijolo.

De uma maneira geral, a literatura estudada sugere uma relação dos fenômenos causadores do desgaste por trincas paralelas à face quente às tensões térmicas associadas ao mecanismo de dissipação de energia e ao gradiente de propriedades ao longo do tijolo refratário em uso.

Considerando-se as diferentes abordagens empregadas para minimizar a propagação de trincas, mencionadas anteriormente, o intuito desse estudo é avaliar os efeitos da quantidade do antioxidante metálico Si incluindo dois tipos de resina fenólica (*Resol* e *Novolaca*), nas propriedades de refratário de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C para carro torpedo como forma de caracterizar o processo de lascamento.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Nesse estudo, foram caracterizados oito refratários do sistema  $Al_2O_3$  - SiC - C. Os materiais foram processados em condições industriais por um fabricante nacional. Especificamente, foram avaliadas as propriedades físicas e químicas de tijolos comerciais (A-1 e B-1) e de tijolos confeccionados a partir dessa composição, porém isentos de Al e Si (A-0 e B-0), daqueles contendo duas vezes (A-2 e B-2) e quatro vezes (A-4 e B-4) a quantidade de Si presente nos tijolos comerciais (A-1 e B-1), porém a mesma concentração de Al do tijolo de uso normal (A-1 e B-1). As quantidades de Si na formulação dos materiais avaliados, foram modificadas devido este componente apresentar efeitos negativos ao sistema refratário mais relevantes para o propósito deste estudo. Com relação às nomenclaturas, as letras A e B exprimem as resinas *Resol* e *Novolaca*, respectivamente, e os caracteres numéricos, que seguem as letras A e B, representam a quantidade de Si, sendo que os tijolos A-0 e B-0 não possuem Si e Al (tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Quantidade de antioxidantes nos refratários avaliados.

Material	Quantidade de Si	Quantidade de Al
A-0	Isento de Si e Al	
B-0	Isento de Si e Al	
A-1	x	y
B-1	x	
A-2	2x	
B-2	2x	
A-4	4x	
B-4	4x	

A = *Resol* contendo 55% de carbono fixo

B = *Novolaca* contendo 29% de carbono fixo

A tabela 4.2 mostra as características típicas do tijolo A-1, que é normalmente empregado no revestimento para carro torpedo na Usiminas (linha de metal), conforme a sua folha de dados técnicos.

Tabela 4.2 - Características típicas do tijolo A-1 conforme a sua folha de dados técnicos.

Denominação		Tijolo A-1
Densidade de massa aparente (g/cm <sup>3</sup> )	110°C <sup>(*)</sup>	3,00 a 3,12
	1400°C x 5 horas <sup>(**)</sup>	3,00 a 3,10
Porosidade aparente (%)	110°C <sup>(*)</sup>	5 a 9
	1400°C x 5 horas <sup>(**)</sup>	8 a 12
Resistência à compressão (MPa)	110°C <sup>(*)</sup>	60 a 105
Resistência à flexão (MPa)	1400°C x 30min <sup>(***)</sup>	10 a 18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		80,5 a 84,5
SiC (%)		>5
C (%)		8
SiO <sub>2</sub> (%)		<10

(\*) Temperatura de secagem dos corpos-de-prova

(\*\*) Temperatura de tratamento térmico dos corpos-de-prova

(\*\*\*) Temperatura de ensaio e tempo de patamar nessa temperatura

#### 4.1 Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para a determinação das propriedades químicas e físicas foram retirados dos tijolos, por meio de ferramenta diamantada refrigerada com água, na direção paralela à de prensagem, com exceção daqueles destinados à análise ceramográfica e aos ensaios de ataque por escória, flexão a três pontos e dilatação térmica, os quais foram retirados de modo a avaliar as direções perpendiculares à de prensagem. Na medida do possível, as superfícies originais do tijolo foram preservadas. As demais faces foram retificadas com a finalidade de eliminar a irregularidade superficial e tornar as superfícies opostas paralelas. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas e, em seguida, submetidas a tratamentos térmicos a altas temperaturas, conforme o teste ou análise. A figura 4.1 mostra esquematicamente a retirada dos corpos-de-prova dos tijolos novos e a tabela 4.3 suas dimensões e temperaturas de tratamento térmico a que foram submetidos, por tipo de ensaio.

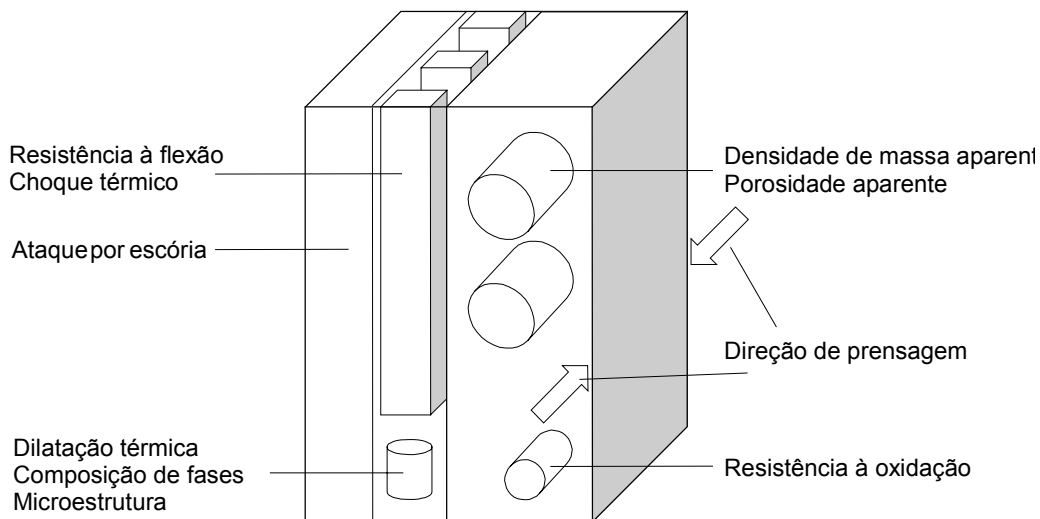


Figura 4.1 - Representação esquemática da retirada de corpos-de-prova dos tijolos.

Tabela 4.3 – Dimensões dos corpos-de-prova e temperaturas de tratamento térmico por tipo de ensaio realizado nos refratários avaliados.

<b>Ensaio</b>	<b>Dimensões dos corpos-de-prova</b>	<b>Temperatura de coqueificação (°C) durante 5 horas</b>
Difração de raios-X	Moido abaixo de 325 mesh	500 e 1400
Análise ceramográfica	15mm x 15mm x 15mm	500
Densidade de massa aparente (d.m.a.)	50mm x 50mm	1000, 1200 e 1400
Porosidade aparente (p.a.)	50mm x 50mm	1000, 1200 e 1400
Coefficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ )	8mm x 40mm	1400
Resistência à flexão à quente (R.F.Q.)	25mm x 25mm x 150mm	800, 1000, 1200 e 1400
Resistência à oxidação	22mm x 40mm	1400
Resistência ao dano por choque térmico	40mm x 50mm x 160mm	1000
Resistência ao ataque pela escória	(88mm x 68mm) x 30mm x 190mm	-

## 4.2 Tratamento térmico dos corpos-de-prova

Durante o aquecimento em altas temperaturas, a formação de fases secundárias, resultantes da ativação dos antioxidantes, provoca modificações nas propriedades iniciais desses refratários.

A resina fenólica ou piche, que atua como ligante, é quase completamente carbonizada até 1000°C e praticamente não experimenta alterações significativas acima dessa temperatura <sup>[36,37]</sup>.

O tratamento térmico (coqueificação) que os corpos-de-prova foram submetidos teve o propósito de carbonizar a resina e ativar os antioxidantes metálicos, simulando, em parte, as condições térmicas desenvolvidas ao longo da espessura do tijolo durante o seu emprego industrial. A coqueificação, por sua vez, consistiu na compactação uniforme de moinha de coque metalúrgico em torno dos corpos-de-prova alojados em caixa de refratário e no aquecimento desse conjunto em forno elétrico à temperatura pré-definida na tabela 4.3 durante 5 horas. Posteriormente, o resfriamento foi realizado de modo natural, ou seja, o conjunto foi mantido dentro do forno até atingir a temperatura ambiente conforme procedimento estabelecido por Quintela <sup>[37]</sup>.

### **4.3 Propriedades à temperatura ambiente**

Com relação aos testes ou ensaios efetuados na temperatura ambiente, os corpos-de-prova coqueificados previamente em diferentes temperaturas foram caracterizados em termos de:

- (i) composição de fases e microestrutura empregando-se os recursos de difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica;
- (ii) densidade de massa aparente;
- (iii) porosidade aparente.

#### **4.3.1 Composição de fases**

As análises foram efetuadas num difratômetro *Rigaku*, dotado de goniômetro horizontal, detector sólido *KeveX* e porta amostra rotativo. Os corpos-de-prova foram coqueificados a 500°C durante 5 horas. Utilizou-se também amostras as quais foram submetidas ao ensaio para a determinação da resistência à flexão a 1400°C. Para determinação da composição de fases as amostras foram moídas abaixo de 325 mesh em moinho de anel.

#### **4.3.2 Análise ceramográfica**

A análise ceramográfica, em conjunto com a composição de fases, visou compreender melhor as alterações microestruturais desses materiais decorrentes da quantidade de antioxidantes. As amostras, nas dimensões 15mm x 15mm x 15mm, foram coqueificadas na temperatura de 500°C e, posteriormente, embutidas em resina. O lixamento e polimento foram realizados em

politriz automática *Planapol V – Struers*. O polimento foi efetuado com pasta de diamante de 6µm e 3µm. As seções polidas foram avaliadas num microscópio óptico *Axiophoto-Zeiss*. As fotomicrografias foram obtidas por meio de sistema fotográfico acoplado ao microscópio.

Além da microscopia óptica, foram utilizados os recursos de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram efetuadas nas referidas seções polidas, após deposição de cobre, num microscópio *Cambridge Stereoscan 360*, utilizando-se os recursos de espectrometria por dispersão de energia (EDS), *Oxford/Link EXLII*, sob tensão de 20kV. Os campos analisados foram previamente selecionados em microscópio óptico.

#### **4.3.3 Densidade de massa aparente e porosidade aparente**

A densidade de massa aparente (d.m.a.) e a porosidade aparente (p.a.) foram determinadas com base no procedimento de ensaio descrito na norma ABNT-NBR6220<sup>[38]</sup>, em corpos-de-prova cilíndricos de 50mm x 50mm, previamente coqueificados a 1000°C, 1200°C e 1400°C durante 5 horas. Os corpos-de-prova foram saturados com querosene em câmara a vácuo<sup>[38]</sup>.

O comportamento da densidade de massa aparente e porosidade aparente com a temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova é importante para entender a evolução da microestrutura desses materiais e seus reflexos em outras características, tais como choque térmico, oxidação, corrosão por escória e resistência à flexão à quente.

#### **4.4 Propriedades em altas temperaturas**

As propriedades em temperaturas elevadas foram medidas ou determinadas em atmosfera de nitrogênio ou normal, conforme os recursos laboratoriais disponíveis na Usiminas. O intuito principal foi simular em escala laboratorial as condições operacionais às quais os refratários estão sujeitos:

- (i) expansão térmica;
- (ii) resistência à flexão;
- (iii) resistência à oxidação;
- (iv) resistência ao dano por choque térmico;
- (v) resistência ao ataque por escória.



#### 4.4.1 Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) foi medido com o objetivo de complementar a análise envolvendo a resistência ao dano por choque térmico. O ensaio foi realizado até a temperatura de 1450°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub>, num dilatômetro *Netsch* modelo *ES402*. Os corpos-de-prova cilíndricos, nas dimensões de 8mm de diâmetro por 40mm de comprimento, foram previamente coqueificados a 1400°C durante 5 horas.

#### 4.4.2 Resistência à flexão à quente

A resistência à flexão à quente foi determinada nas temperaturas de 800°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C, em atmosfera de N<sub>2</sub>, com encharque de 30 minutos. Os corpos-de-prova nas dimensões 25mm x 25mm x 150mm foram previamente coqueificados nas temperaturas de teste durante 5 horas, visando simular parcialmente o comportamento industrial desses materiais. Os ensaios para a determinação da resistência à flexão a três pontos foram efetuados num equipamento fabricado pela *Isoheat*, com o incremento de carga de aproximadamente 670N/min, com base no procedimento descrito na norma ABNT - NBR9642 [39].

#### 4.4.3 Resistência à oxidação

A resistência à oxidação foi avaliada utilizando-se o método de ensaio desenvolvido na Usiminas [2]. O equipamento compreende de um forno elétrico tubular com dispositivos para propiciar a rotação e translação dos corpos-de-prova, de modo que cada amostra execute um movimento planetário (figura 4.2). O sistema permite controlar a velocidade de rotação e translação dos corpos-de-prova e a atmosfera do forno [2,37].

O ensaio consistiu em inserir os corpos-de-prova de 22mm de diâmetro por 40mm de altura no forno previamente aquecido a 1400°C. As amostras, coqueificadas previamente a 1400°C durante 5 horas, foram mantidas nessa temperatura durante 120 minutos.

Após o teste para avaliar a resistência à oxidação, as amostras, juntamente com aquelas coqueificadas a 1400°C durante 5 horas, foram moídas e destinadas à análise química do carbono. O grau de oxidação (g.o.) foi determinado pela equação 4.1 [2].

$$g.o. = \left[ 1 - \left( \frac{C_{final}}{C_{inicial}} \right) \right] \times 100. \quad (4.1)$$

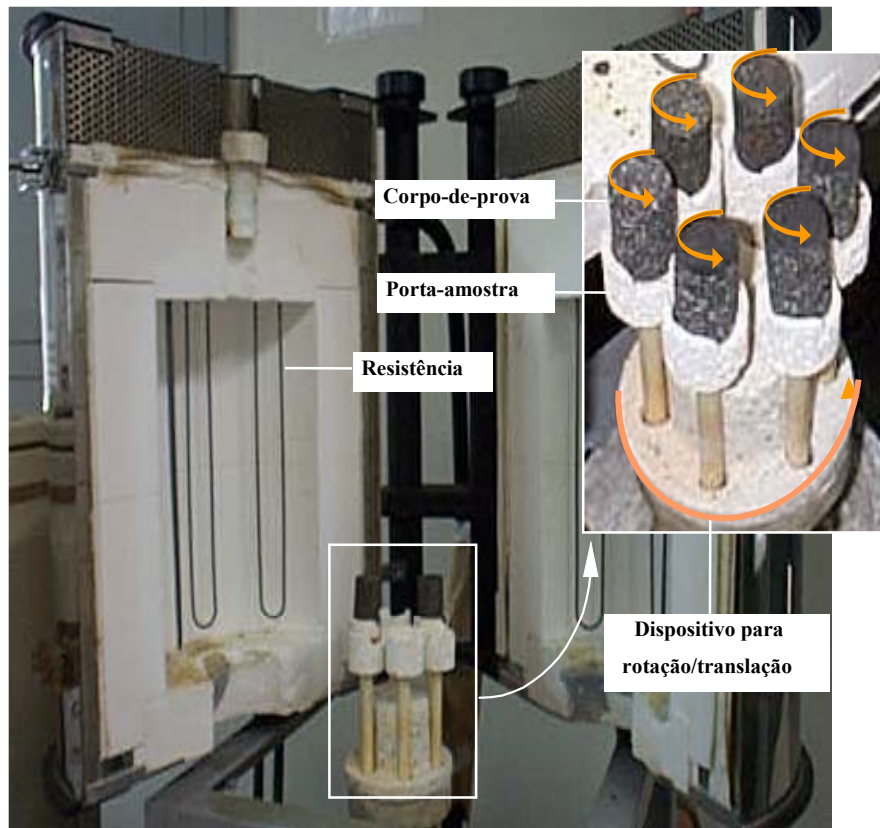


Figura 4.2 - Fotografia do equipamento desenvolvido na Usiminas para a medida da resistência à oxidação de refratários contendo carbono <sup>[2,37]</sup>.

#### 4.4.4 Choque térmico

Os testes de choque térmico têm sido amplamente utilizados para avaliar comparativamente o efeito da variação cíclica de temperatura, via indicadores de dano, tais como número de ciclos térmicos para causar trincas, perda de peso, redução de resistência mecânica e redução do módulo de elasticidade.

Nesse estudo, a resistência ao dano por choque térmico foi avaliada por meio de ensaios efetuados em forno a indução (figura 4.3). O teste consistiu na imersão de corpos-de-prova, nas dimensões 40mm x 50mm x 160mm, em gusa líquido na temperatura de 1550°C durante 60 segundos e, seqüencialmente, resfriamento em água a cerca de 30°C durante 30 segundos. Foram realizados 4 e 7 ciclos de aquecimento e resfriamento. Os corpos-de-prova foram previamente coqueificados a 1000°C durante 5 horas. A resistência ao dano por choque térmico foi determinada por meio da quantidade e geometria de trincas formadas na seção longitudinal dos corpos-de-prova. Para quantificar os resultados, assumiu-se uma escala de dano entre 1 (menor dano) e 5 (maior dano) <sup>[40]</sup>.

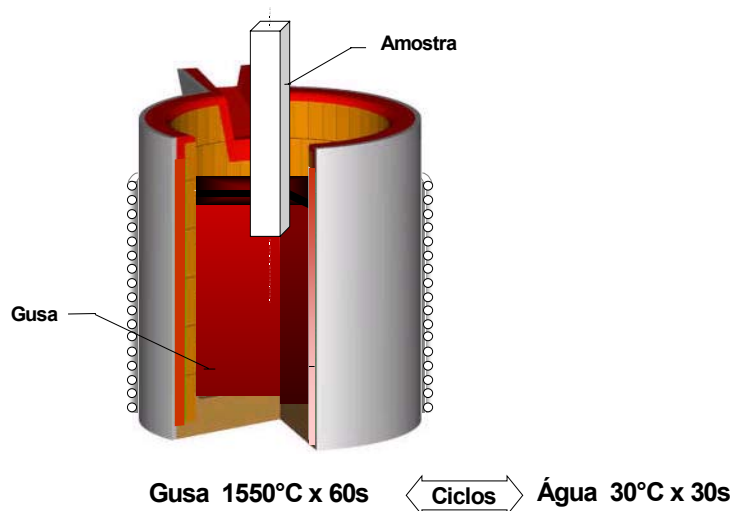


Figura 4.3 - Representação esquemática do ensaio para avaliar a resistência ao dano por choque térmico <sup>[40]</sup>.

#### 4.4.5 Resistência ao ataque por escória

A resistência ao ataque por escória, para refratários contendo carbono, tem sido normalmente avaliada em forno a indução e/ou em forno rotativo, em virtude das condições mais agressivas desses testes.

O teste em forno rotativo, empregado nessa caracterização, permite uma combinação de mecanismos de corrosão e erosão decorrentes da movimentação da escória provocada pela rotação do conjunto de corpos-de-prova (4rpm). Nesse método, o aquecimento foi promovido através de um maçarico pela queima de gás acetileno. A temperatura foi monitorada por meio de pirômetro óptico marca *Minolta / Land*, modelo *Cyclops 152 A*. A figura 4.4 mostra o desenho esquemático do ensaio.

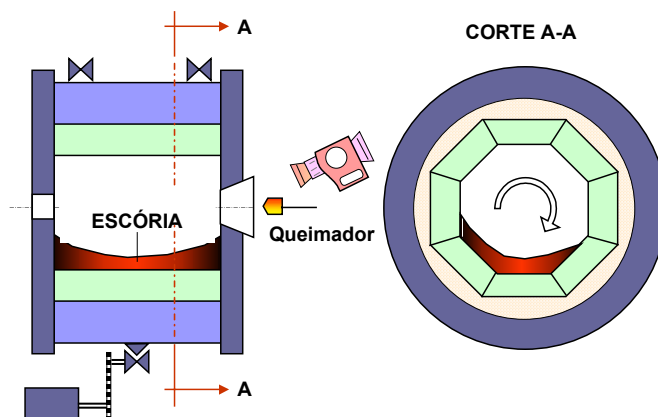


Figura 4.4 - Representação esquemática do ensaio para avaliar a resistência ao ataque por escória em forno rotativo <sup>[37]</sup>.

O teste foi realizado em corpos-de-prova de seção trapezoidal, nas dimensões de (88mm x 68mm) x 30mm x 190mm, na temperatura de aproximadamente 1550°C, visando simular a temperatura de vazamento do gusa no alto-forno. O ensaio foi conduzido empregando-se escória típica de alto-forno (tabela 4.4). A escória foi renovada a cada 2 horas de forma a compensar a alteração de sua composição química devido à dissolução do refratário. Após o teste, os corpos-de-prova foram seccionados na direção longitudinal para a determinação da área correspondente ao desgaste que foi medida através do *software* analisador de imagens *Optimas*.

Tabela 4.4 - Composição química de escória típica de alto-forno.

<b>Denominação</b>	<b>(%)</b>
CaO	42
SiO <sub>2</sub>	34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
MgO	7
Basicidade binária da escória CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,23	

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os tijolos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, introduzidos nos revestimentos dos carros torpedo, a partir da década de 80, como resposta às solicitações impostas pelo processo siderúrgico, foram projetados para, durante seu emprego industrial, experimentarem modificações de propriedades como forma de garantir desempenho e vida longa compatível com a necessidade operacional destes vasos. Entretanto o controle do comportamento dinâmico destes materiais não é tão simples devido à complexidade de suas formulações. As propriedades estudadas em laboratório utilizando formulações comercial e modificadas com relação aos teores de antioxidantes metálicos, sobretudo o Si, e tipo de resina fenólica, objetivaram entender este comportamento, esclarecendo o fenômeno de lascamento que ocorre no refratário durante o período de operação dos carros torpedo.

Nesse capítulo, são apresentados e discutidos os resultados referentes aos testes laboratoriais envolvendo as diferentes composições dos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C.

Com relação à preparação de amostras, os corpos-de-prova dos tijolos manufacturados com a resina *Novolaca* (B-0, B-1, B-2 e B-4) apresentaram qualidade superficial inferior em virtude, provavelmente, de sua menor resistência mecânica inicial, que acarretou o arrancamento de agregados durante o corte (figura 5.1).

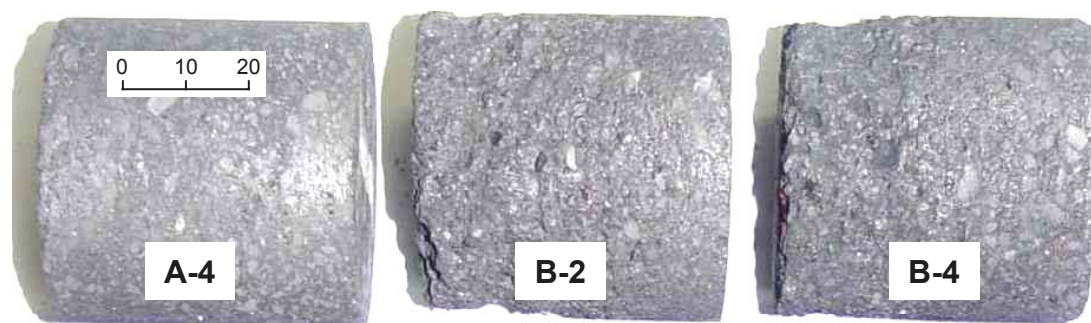


Figura 5.1 - Aspecto da superfície de corpos-de-prova cilíndricos dos tijolos manufacturados com as resinas *Resol* (A-4) e *Novolaca* (B-2 e B-4).

Outra característica importante é a maior perda de massa do sistema ligado pela resina *Novolaca*, quando submetido ao aquecimento, em atmosfera de argônio, até  $1100^\circ\text{C}$ , sob taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto (figura 5.2). O comportamento da curva até aproximadamente  $160^\circ\text{C}$  para as amostras processadas com esta resina se deve ao seu maior teor de umidade. Adicionalmente a maior saída de matérias voláteis deste refratário (B-0)

deve afetar negativamente a porosidade e outras propriedades diretamente relacionadas à porosidade, tais como permeabilidade, resistência mecânica, etc.

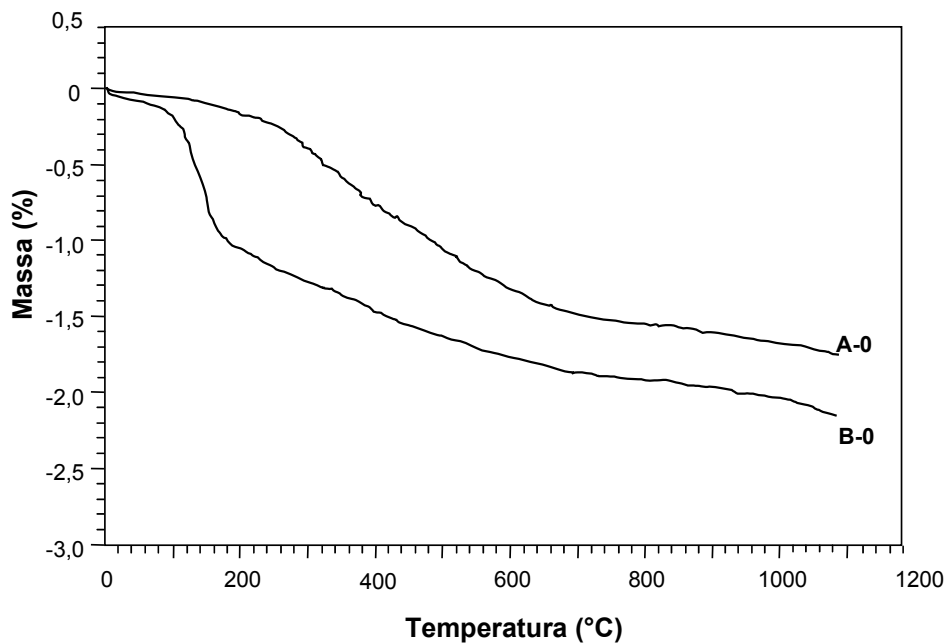


Figura 5.2 - Perda de massa para os refratários ligados pelas resinas *Resol* (A-0) e *Novolaca* (B-0) em função da temperatura.

Além disso, a liberação de gases do ligante, principalmente  $H_2O_{(g)}$ ,  $H_2_{(g)}$ ,  $CH_4_{(g)}$ ,  $CO_{(g)}$  e  $CO_2_{(g)}$  [6], desperta para a importância de cuidados especiais na prática de aquecimento do refratário com vistas a manter a sua integridade estrutural. Nesse sentido, a decomposição do ligante em reduzidas temperaturas e sob taxa de aquecimento relativamente baixa merece destaque como uma importante prática que pode contribuir positivamente para o melhor desempenho industrial desses materiais. Essa análise ganha importância quando se considera a grande perda de massa para os tijolos ligados com ambas as resinas, *Resol* (A-0) e *Novolaca* (B-0), entre 100°C e 700°C.

### 5.1 Composição de fases e ceramografia

A tabela 5.1 mostra a composição mineralógica das amostras dos tijolos coqueificadas a 500°C durante 5 horas, após tratamento térmico e após o ensaio para avaliar a resistência à flexão a 1400°C, sob atmosfera de nitrogênio, os quais foram coqueificados previamente nessa temperatura. Os respectivos difratogramas de raios-X são mostrados no anexo I.



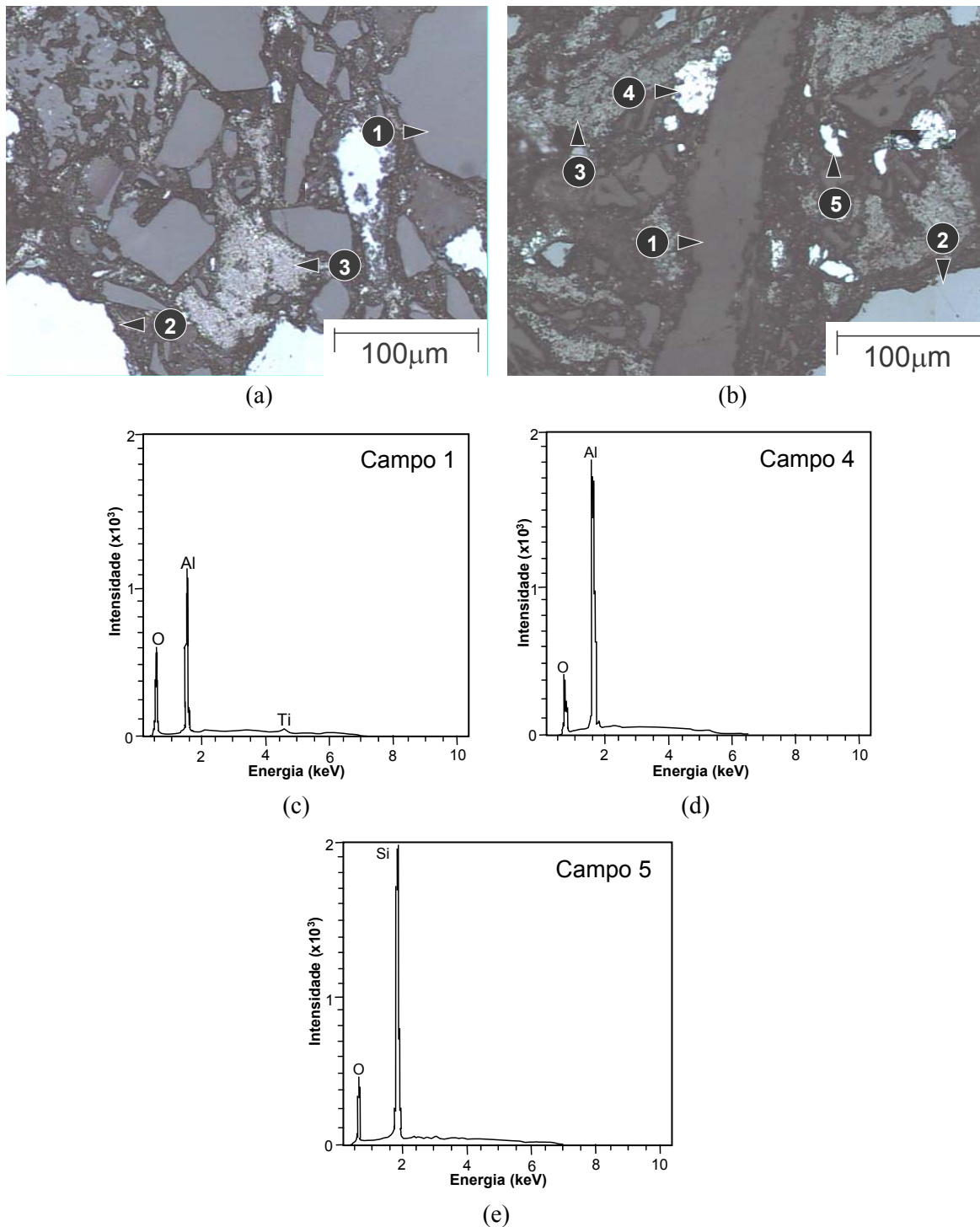


Figura 5.3 - Fotomicrografias dos tijolos B-0 (a) e A-1 (b), juntamente com os resultados de microanálises dos campos 1 (c), 4 (d) e 5 (e), coqueificados a 500°C durante 5 horas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1); SiC (2); Grafita (3); Al (4) e Si (5).



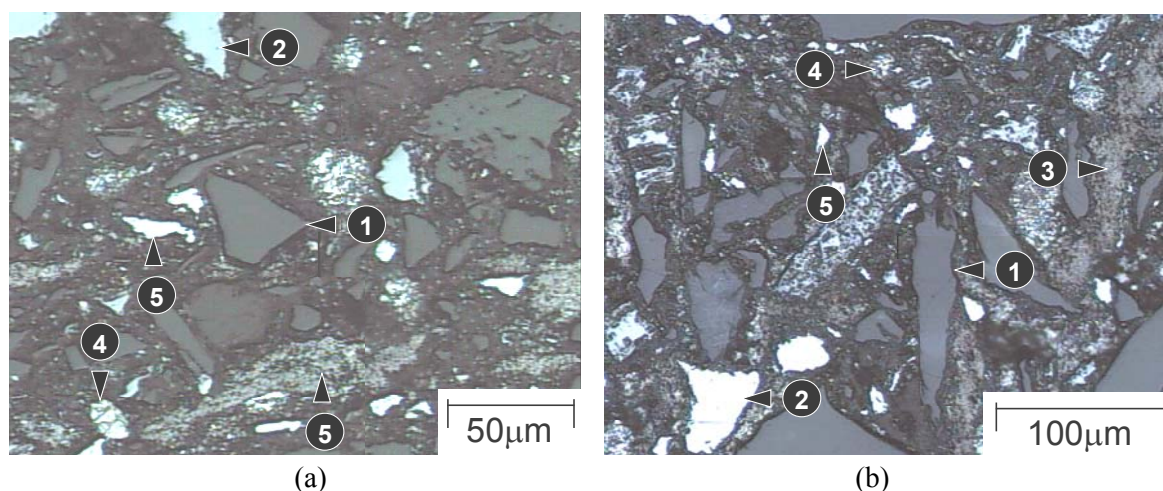


Figura 5.4 - Fotomicrografias dos tijolos A-2 e A-4 coqueificados a 500°C durante 5 horas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Al (4) e Si (5).

Com relação à formação de Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, presume-se que o nitrogênio para a formação dessa fase tenha sido fornecido pela atmosfera do forno (*Isoheat*), uma vez que as amostras empregadas nessa análise foram extraídas de corpos-de-prova coqueificados a 1400°C durante 5 horas, os quais foram submetidos, posteriormente, ao ensaio para avaliar a resistência à flexão nessa temperatura. Adicionalmente, há indícios de que o Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> tenha sido formado por reações envolvendo principalmente o SiC e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa consideração ganha importância quando se observa que essa fase (Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) foi detectada também nas amostras dos tijolos A-0 e B-0, que não contêm Al e Si.

De um modo geral, nota-se que não houve diferença qualitativa entre os resultados de difração de raios-X dos tijolos isentos de metais (A-0 e B-0) e os contendo antioxidantes. Isso sugere que as fases formadas a partir das reações envolvendo os antioxidantes metálicos, tais como Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, possam ser amorfas e/ou estejam presentes em quantidades muito pequenas.

## 5.2 Densidade de massa aparente e porosidade aparente

As figuras 5.5 e 5.6 mostram o comportamento da densidade de massa aparente e porosidade aparente em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova.

De uma forma geral, a densidade de massa aparente e a porosidade aparente tendem a aumentar e reduzir, respectivamente, entre 1000°C e 1200°C. Ao contrário, entre 1200°C e 1400°C a tendência é da densidade de massa aparente e a porosidade aparente reduzir e aumentar, respectivamente. Acredita-se que esse comportamento seja decorrente, primordialmente, da ativação dos antioxidantes que implica numa conjugação complexa de ganho e perda de massa do sistema, prevalecendo o ganho de massa sob essa atmosfera (caixa

de coque) [6,8,10,16]. Já a queda da densidade entre 1200°C e 1400°C resultou, provavelmente, da expansão anisotrópica da grafita, que gera trincas e defeitos no resfriamento do refratário [16]. Adicionalmente o mecanismo de oxidação dos componentes metálicos Al e Si, que ocorre de fora para dentro da partícula, forma uma camada oxidada em torno da mesma. A formação de espécies gasosas no interior da partícula metálica e suas migrações para a superfície do refratário deixam vazios no seu interior contribuindo para o aumento da porosidade [16,37]. Essa hipótese ganha importância quando se considera que não houve variação significativa tanto da porosidade como da densidade para os corpos-de-prova dos tijolos A-0 e B-0, que não contêm metais, entre 1000°C e 1200°C. Além disso, não houve indicativos de efeitos substanciais produzidos pela formação de  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  nas diferentes composições.

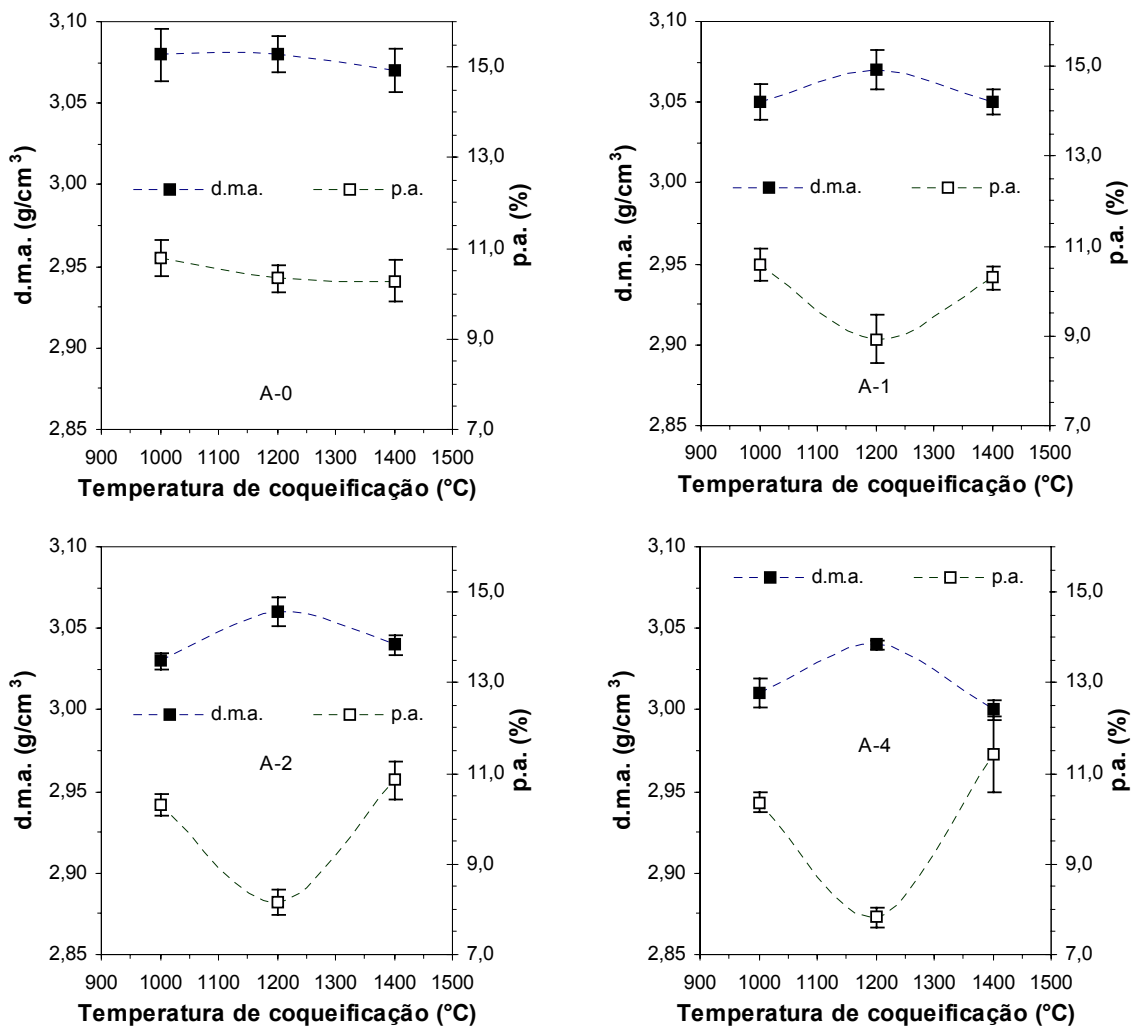


Figura 5.5 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) e porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova dos tijolos manufacturados com a resina *Resol* ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).

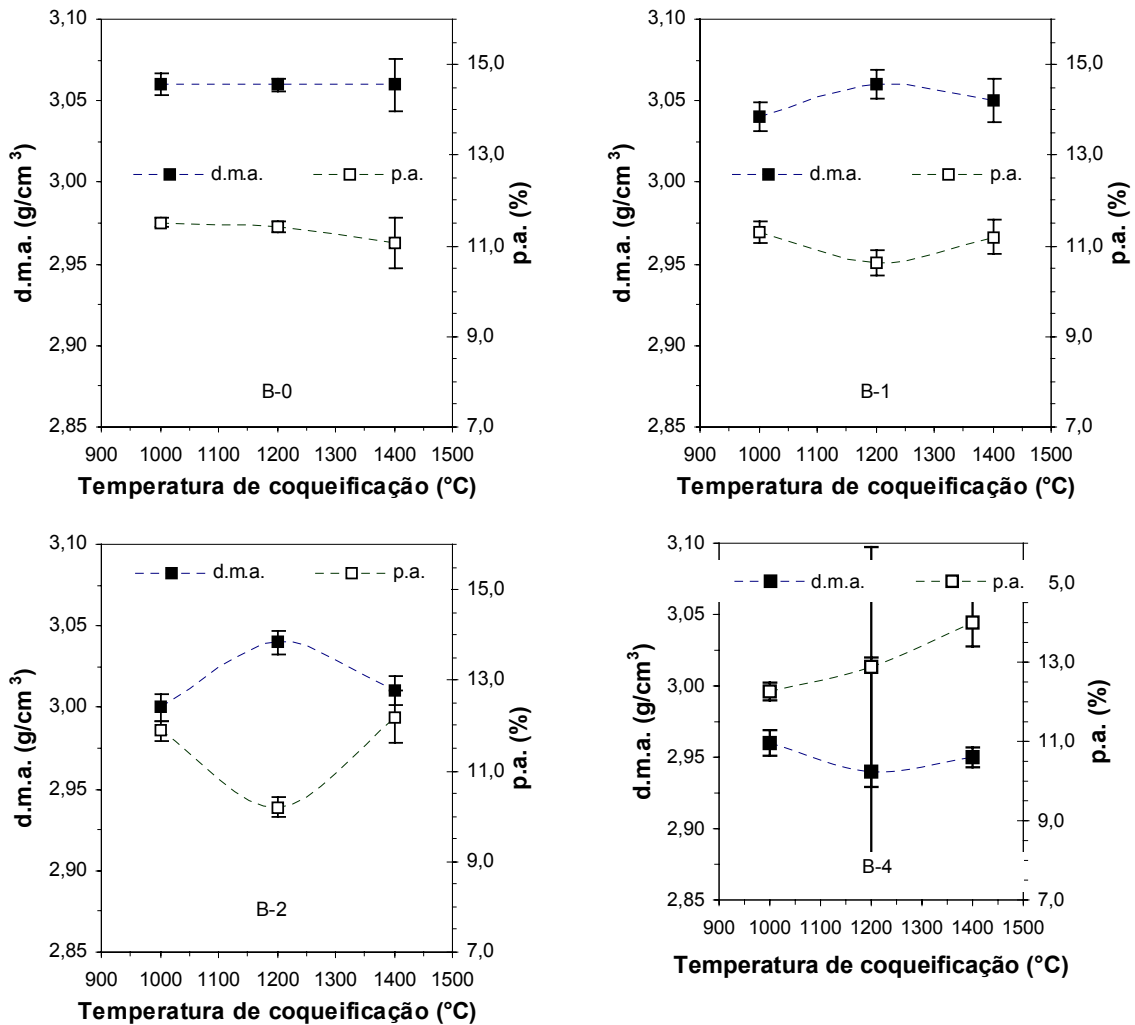


Figura 5.6 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) e porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova dos tijolos manufacturados com a resina *Novolaca* ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).

Com relação aos tijolos manufacturados com a resina *Novolaca*, cujos corpos-de-prova apresentaram qualidade superficial inferior, os resultados de densidade de massa aparente e porosidade aparente não apresentaram dispersão significativa, com excepção do tijolo B-4, para as amostras coqueificadas a 1200°C. Conseqüentemente, acredita-se que o aspecto superficial dos corpos-de-prova dos tijolos contendo a resina *Novolaca* esteja associado principalmente às características peculiares propiciadas por esse ligante. Além disso, os resultados reforçaram a hipótese de que a perda de massa maior dos tijolos ligados com essa resina implicaria numa porosidade superior.

As figuras 5.7 e 5.8 mostram, respectivamente, o comportamento da média da densidade de massa aparente e porosidade aparente em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova.

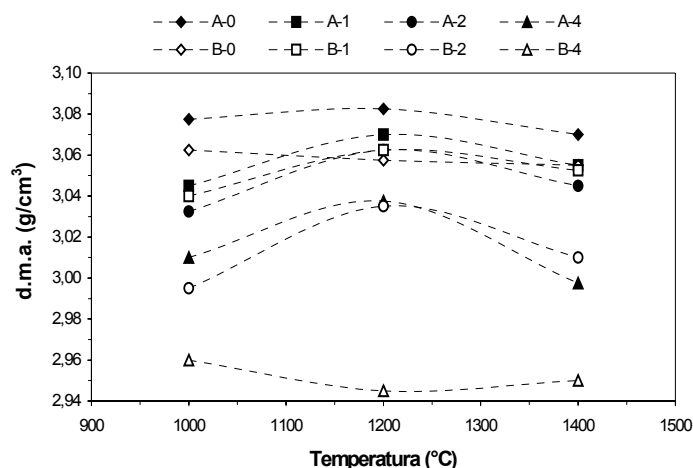


Figura 5.7 - Comportamento da densidade de massa aparente (d.m.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova ( $\bar{x}$ ).

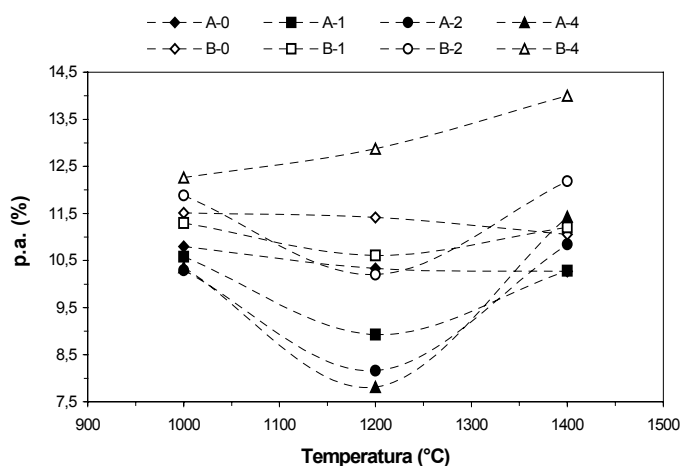


Figura 5.8 - Comportamento da porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova ( $\bar{x}$ ).

O aumento do Si gerou efeitos importantes no sentido de reduzir a porosidade aparente entre 1000°C e 1200°C. No entanto, os corpos-de-prova contendo antioxidantes e coqueificados na temperatura de 1400°C exibiram valores médios de porosidade aparente iguais ou superiores aos dos tijolos isentos de antioxidantes A-0 e B-0. Acredita-se que esse comportamento tenha sido influenciado pelas reações envolvendo o Al e Si, os quais levam à formação de fases gasosas no interior das partículas de metais [16,37]. Essas fases podem eventualmente migrar para a superfície do refratário deixando poros no interior das partículas de Al e Si. Entretanto, o melhor entendimento da maior porosidade aparente desses tijolos contendo metais depende de uma análise mais aprofundada, incluindo análises ceramográficas de amostras coqueificadas em diferente temperaturas, que não é o foco desse estudo.

Por sua vez, os tijolos confeccionados com a resina *Novolaca* apresentaram, para toda a faixa de temperatura de coqueificação estudada, maior porosidade aparente e menor densidade de massa aparente.

### 5.3 Resistência à flexão à quente

As figuras 5.9 e 5.10 mostram o comportamento da resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) em função da temperatura de teste.

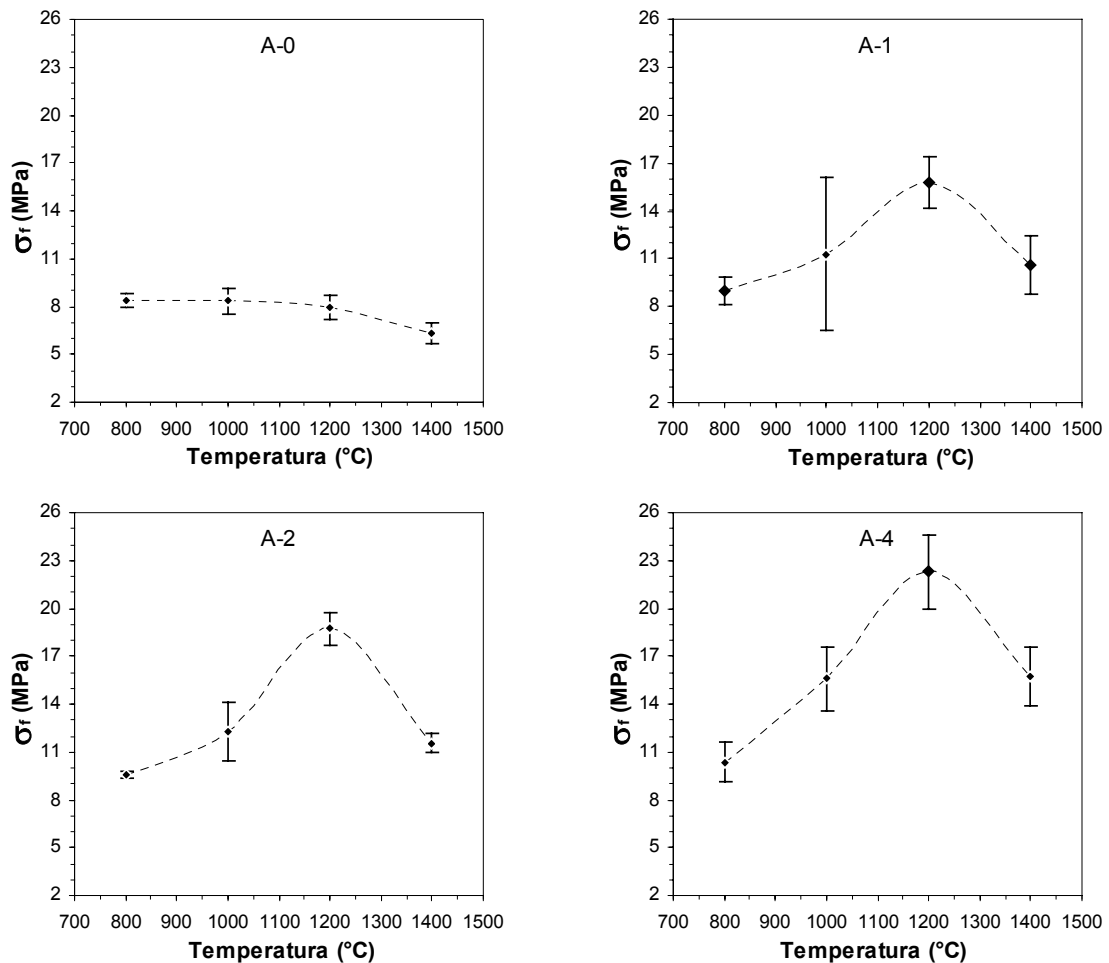


Figura 5.9 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura de teste para os tijolos confeccionados com a resina *Resol* ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).

A significativa dispersão dos resultados para algumas temperaturas de ensaio sugere deficiência no processamento desses tijolos, atribuída, em grande parte, à quantidade de mistura relativamente pequena quando se considera a produção em escala industrial.

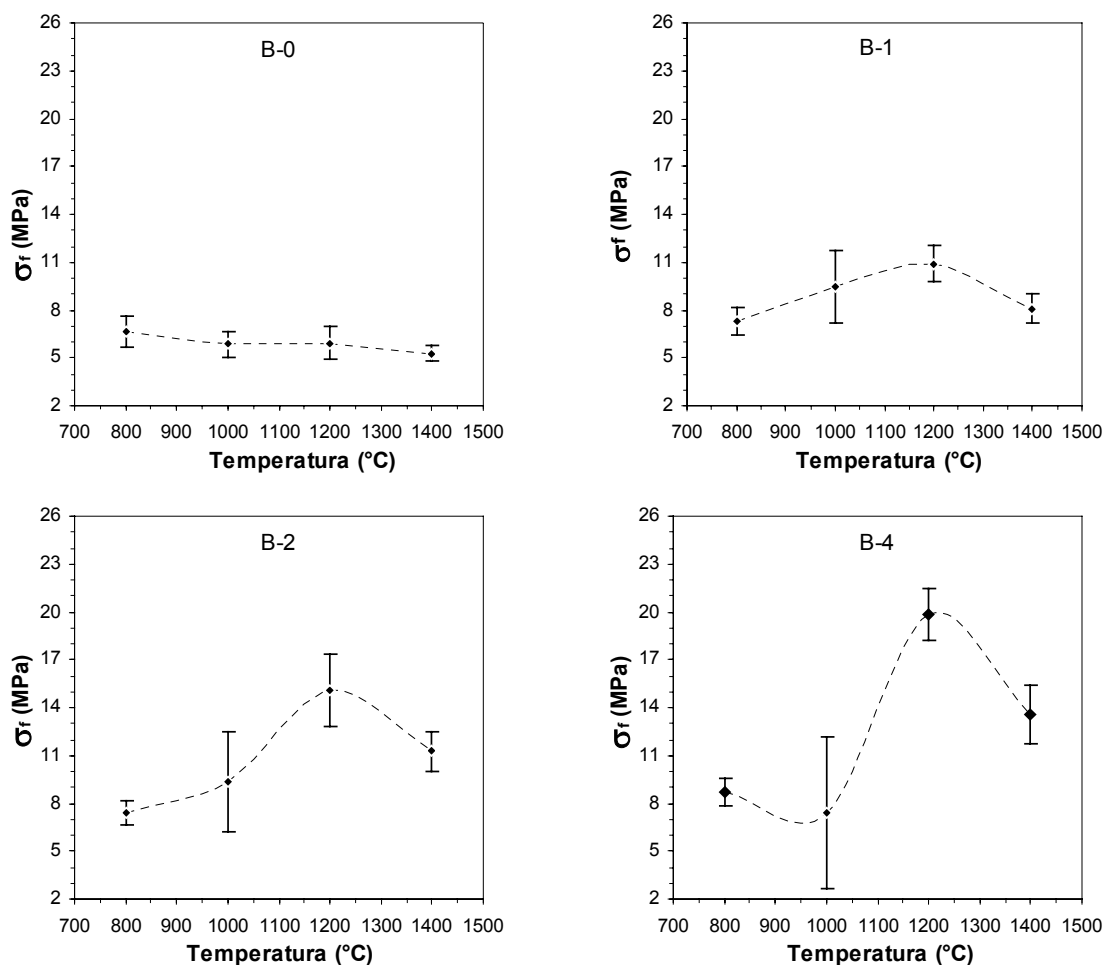


Figura 5.10 - Comportamento da resistência à flexão em função da temperatura de teste para os tijolos confeccionados com a resina *Novolaca* ( $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$ ).

A figura 5.11 mostra o comportamento da média dos valores de resistência à flexão em função da temperatura de teste. Os resultados indicaram que o tipo de resina fenólica e a presença de antioxidantes afetam consideravelmente a resistência à flexão em elevadas temperaturas. Para os tijolos isentos de antioxidantes A-0 e B-0, sobretudo para o tijolo A-0, a resistência à flexão permaneceu praticamente constante até cerca de 1200°C e tendeu a reduzir na temperatura de 1400°C. Por sua vez, o aumento da quantidade de Si acarretou significativa elevação na resistência à flexão até a temperatura de 1200°C. Entre 1200°C e 1400°C, houve expressiva redução da resistência à flexão para os materiais contendo antioxidantes, a qual foi atribuída principalmente à formação mais intensa de fases de menor refratariedade tais como  $\text{SiO}_{2(s)}$ , que está associada à oxidação do Si e SiC, ao aumento substancial da porosidade aparente entre 1200°C e 1400°C e à própria redução típica da refratariedade do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ , conforme valores de resistência à flexão entre 1200°C e 1400°C para os tijolos isentos de antioxidantes A-0 e B-0. Além disso, os tijolos

ligados com a resina *Resol* apresentaram valores de resistência à flexão, para a faixa de temperatura estudada, superiores.

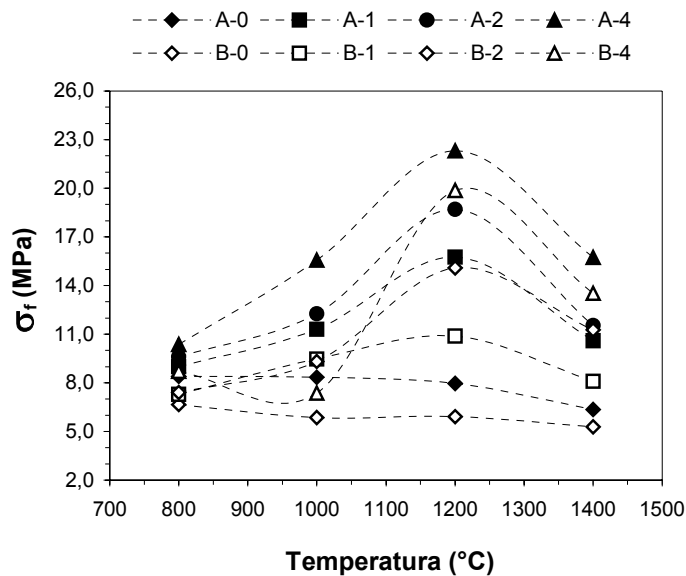


Figura 5.11 - Comportamento dos valores médios de resistência à flexão em função da temperatura de teste.

A variação da resistência à flexão com a temperatura de teste para os refratários contendo antioxidantes desperta interesse quando se considera as isotermas ao longo do comprimento do tijolo durante emprego industrial. Por exemplo, assumindo-se que a face quente do tijolo seja exposta a uma temperatura de aproximadamente 1200°C e a temperatura da face fria do tijolo esteja a 800°C, para a composição A-4, a diferença com relação aos valores de resistência à flexão seria de cerca de 12MPa. Desse modo, embora não faça parte dessa abordagem, seria importante também avaliar os efeitos do gradiente de propriedades físicas ao longo dos tijolos, incluindo a porosidade aparente e resistência mecânica, no desempenho industrial desses materiais.

Outro aspecto que merece destaque é a resistência à fratura. Conforme mencionado anteriormente, a força motriz para a propagação de trincas é proporcional à energia de deformação elástica armazenada no corpo no instante da fratura. Essa energia é diretamente proporcional a razão  $\sigma_f^2/E$  [29]. Portanto, materiais refratários com alta resistência ao dano por choque térmico apresentam elevados valores de energia total de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) e baixos valores de energia de deformação elástica armazenada. O comportamento da resistência ao dano por

choque térmico com a resistência mecânica, o qual tem sido discutido na literatura pertinente [40,43], será também apresentado posteriormente.

## 5.4 Oxidação

O teste para a determinação da resistência à oxidação foi efetuado a 1400°C durante 120 minutos. A tabela 5.2 e a figura 5.12 mostram o grau de oxidação das amostras ensaiadas.

Tabela 5.2 - Grau de oxidação e teor de carbono antes e após os testes de oxidação.

Denominação	C(%)		C <sub>inicial</sub> - C <sub>final</sub>	g.o.(%)
	C <sub>inicial</sub>	C <sub>final</sub>	%	(1400°C)
A-0	11,10	4,00	7,10	63,96
A-1	10,80	4,70	6,10	56,48
A-2	10,80	5,31	5,49	50,83
A-4	11,40	7,09	4,31	37,80
B-0	10,60	3,37	7,23	68,20
B-1	10,80	4,02	6,78	62,77
B-2	10,40	5,17	5,23	50,28
B-4	11,20	6,43	4,77	42,58

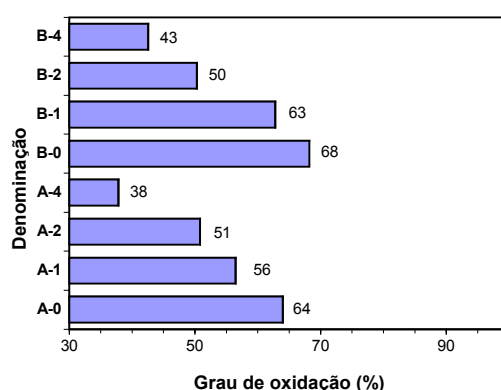


Figura 5.12 - Grau de oxidação após teste a 1400°C durante 120 minutos.

Os resultados indicaram que o grau de oxidação reduziu com o aumento da quantidade do antioxidante Si. Além disso, o sistema ligado com a resina *Novolaca* (B-0, B-1, B-2 e B-4) apresentou maior oxidação, com exceção da composição B-2 que apresentou grau de oxidação semelhante ao do tijolo A-2. Portanto, os antioxidantes foram de fundamental importância na contenção da oxidação do carbono.

Com relação à influência de outras propriedades, a figura 5.13 mostra o comportamento do grau de oxidação com a porosidade aparente de amostras coqueificadas a 1400°C durante



5 horas. Embora a literatura <sup>[5]</sup> mencione que o aumento da porosidade tem influência negativa na resistência à oxidação, esse comportamento não foi observado. Ao contrário, houve indícios de que os materiais com elevada porosidade aparente tenham apresentado menor grau de oxidação, o que não possui fundamento. Entretanto, presume-se que essas análises <sup>[5]</sup> sejam dirigidas para materiais cuja composição seja semelhante e que possuam diferentes níveis de porosidade, o que faz mais sentido do ponto de vista técnico. Para as condições estudadas, a resistência à oxidação foi fortemente influenciada pela quantidade do antioxidante Si e não pela porosidade aparente. Embora não tenham sido avaliadas em virtude da indisponibilidade de recursos laboratoriais, a distribuição do tamanho de poros e a permeabilidade podem, nesse caso, ter efeitos mais significativos na resistência à oxidação do que a porosidade aparente de forma isolada.

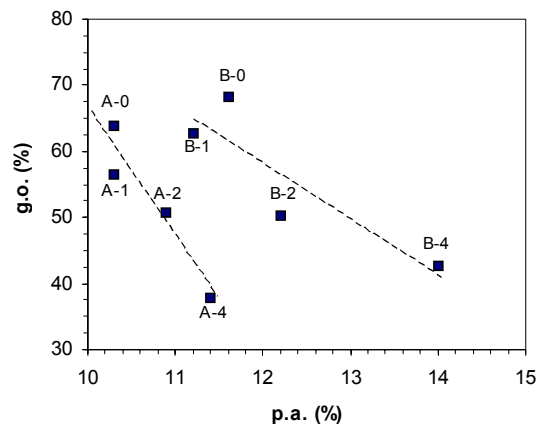
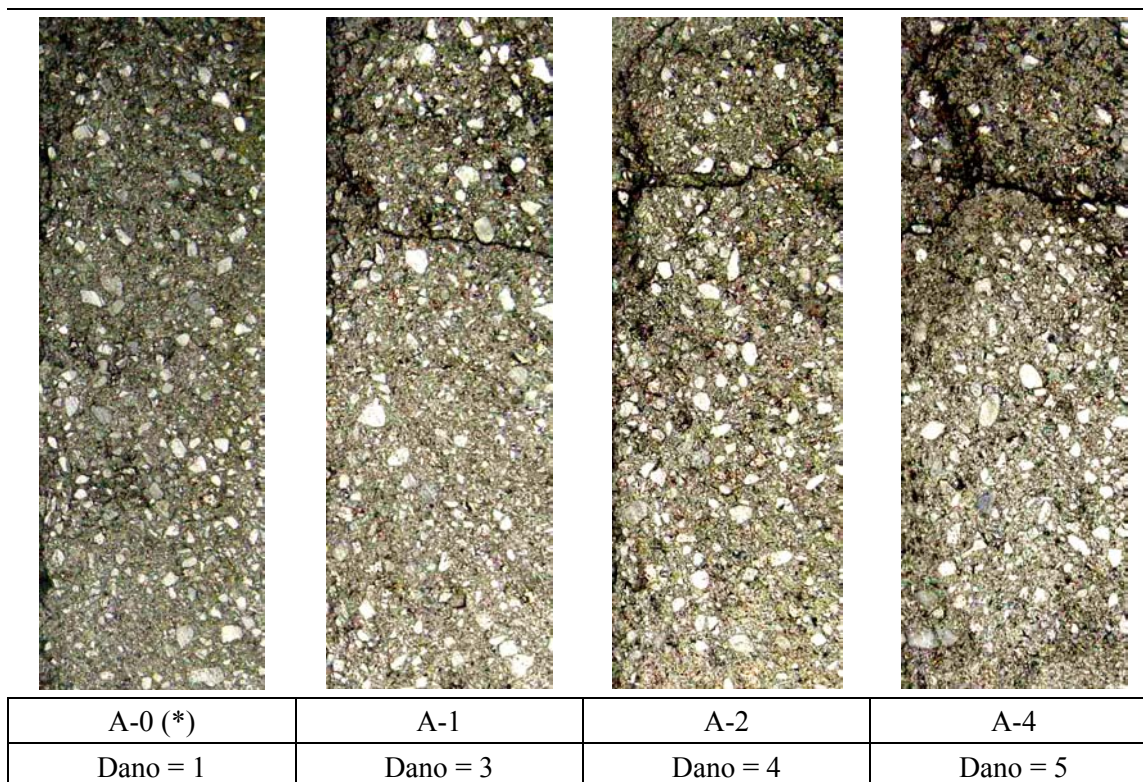


Figura 5.13 - Grau de oxidação em função da porosidade aparente de corpos-de-prova a coqueificados a 1400°C durante 5 horas.

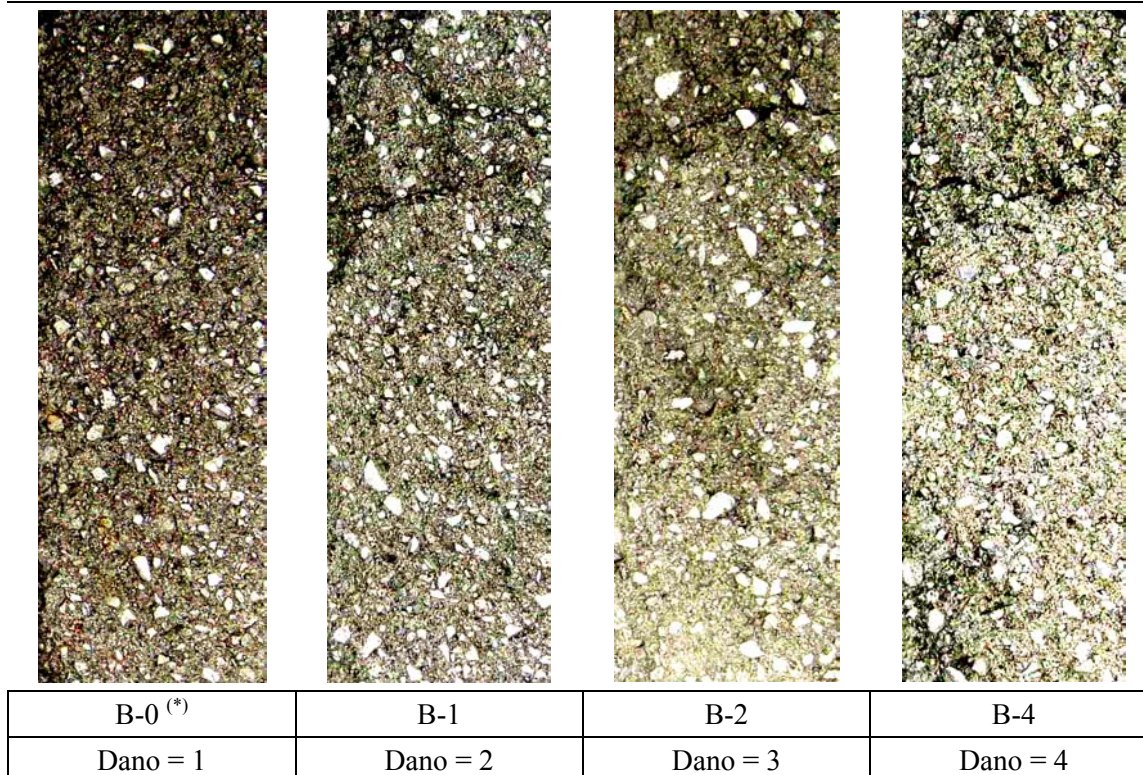
## 5.5 Choque térmico

Inicialmente, foram efetuados 7 ciclos de aquecimento a 1550°C durante 60 segundos e resfriamento em água a cerca de 30°C durante 30 segundos. Porém, em virtude da elevada densidade de trincas após os múltiplos ciclos térmicos, os quais implicaram em dano severo e semelhante para os materiais contendo antioxidantes, foi realizado um ensaio adicional, nesse caso, envolvendo apenas 4 ciclos térmicos (figuras 5.14 e 5.15). Nessas figuras, são mostrados os corpos-de-prova dos tijolos A-0 e B-0 após 7 ciclos térmico, para ilustrar a expressiva diferença entre os refratários isentos de Al e Si e aqueles contendo esses elementos. Para quantificar os resultados, definiu-se uma escala de dano entre 1 (menor dano) e 5 (maior dano) <sup>[40]</sup>.



(\*) 7 ciclos

Figura 5.14 - Fotografia da seção longitudinal dos corpos-de-prova dos tijolos contendo a resina *Resol* após o teste de choque térmico em forno à indução.



(\*) 7 ciclos

Figura 5.15 - Fotografia da seção longitudinal dos corpos-de-prova prova dos tijolos contendo a resina *Novolaca* após o teste de choque térmico em forno à indução.

Os resultados apontaram para a elevada resistência ao dano por choque térmico dos corpos-de-prova dos tijolos A-0 e B-0 que não contêm antioxidantes. Além disso, houve fortes indicativos de que a resina *Novolaca* tenha proporcionado maior resistência ao dano por choque térmico. Essa diferença não foi observada quando se comparou os tijolos A-0 e B-0, uma vez que esses materiais apresentaram pequeno dano. Do mesmo modo, os resultados forneceram indícios de que quanto maior a quantidade do antioxidante Si maior o dano por choque térmico.

Apesar dessa análise ter caráter semi-quantitativo, a validade dessa correlação tem sido verificada na prática <sup>[40,43]</sup>. Esse tipo de simplificação na avaliação dos resultados tem sido adotado em virtude das dificuldades associadas à medida do dano por choque térmico. Por exemplo, a determinação da variação do módulo de elasticidade ou da resistência mecânica do refratários poderia ser de grande importância nessa avaliação. Entretanto, as transformações de fases e as complexidades associadas à medida do módulo de elasticidade de materiais refratários contendo carbono desencorajam o emprego desse método. Com relação à resistência mecânica, o dano por choque térmico após ciclos térmicos múltiplos leva, em geral, a valores de resistência à flexão semelhantes e próximos de zero, o que frustra também a expectativa quanto ao uso desse método.

De uma forma geral, houve uma tendência do dano por choque térmico aumentar com a resistência à flexão à 1200°C (figura 5.16). A temperatura de 1200°C foi selecionada por representar a condição térmica em que os tijolos apresentaram maior resistência mecânica, ou seja, maior rigidez. Essa consideração ganha importância quando se avalia as expressões analíticas para o critério de propagação de trinca propostas por Hasselman <sup>[29]</sup>. Considerando-se a equação 3.25, que define o parâmetro  $R''''$ , a resistência ao dano por choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica, o que reforça a abordagem apresentada.

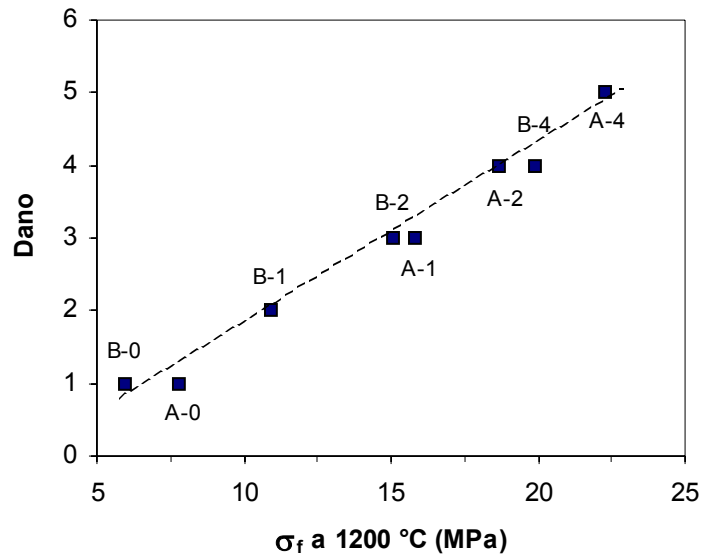


Figura 5.16 - Dano por choque térmico em função da resistência à flexão a 1200°C.

Outra propriedade de grande interesse na previsão e análise da resistência ao dano por choque térmico é o coeficiente de expansão térmica linear (tabela 5.3). O parâmetro para a estabilidade de trincas ( $R_{st}$ ) é inversamente proporcional ao quadrado do coeficiente de expansão térmica linear. Adicionalmente, a expansão térmica é muito importante na previsão de juntas de dilatação pela engenharia de projeto.

Tabela 5.3 - Coeficiente de expansão térmica linear médio ( $\alpha$ ) entre 400°C e 1400°C.

Denominação	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
A-0	6,97
A-1	7,83
A-2	7,99
A-4	7,96
B-0	7,26
B-1	8,19
B-2	7,80
B-4	7,96

Para as condições estudadas, os tijolos A-0 e B-0 que não contêm antioxidantes apresentaram menores valores para os coeficientes de expansão térmica linear. Além disso, não houve diferença significativa entre as composições produzidas com as resinas *Resol* e *Novolaca* (figuras 5.17 e 5.18). De maneira análoga, não foi observada diferença substancial entre os coeficientes de expansão térmica médios, entre 400°C e 1400°C, para os materiais contendo diferentes quantidades de Si, ou seja, as curvas de expansão térmica praticamente se sobrepuseram. Portanto, a presença de Si, independente da quantidade, alterou os valores de

expansão térmica para as amostras avaliadas. As curvas de expansão térmica para os materiais avaliados encontram-se no anexo II.

Os menores valores de coeficiente de expansão térmica linear para os materiais A-0 e B-0 isentos de metais e a elevada resistência ao dano por choque térmico desses materiais reforçam a validade e aplicabilidade da teoria proposta por Hasselman<sup>[29]</sup> de que materiais refratários com alta resistência ao dano por choque térmico apresentam valores baixos de coeficiente de expansão térmica linear e elevados valores de energia total de fratura (equação 3.26).

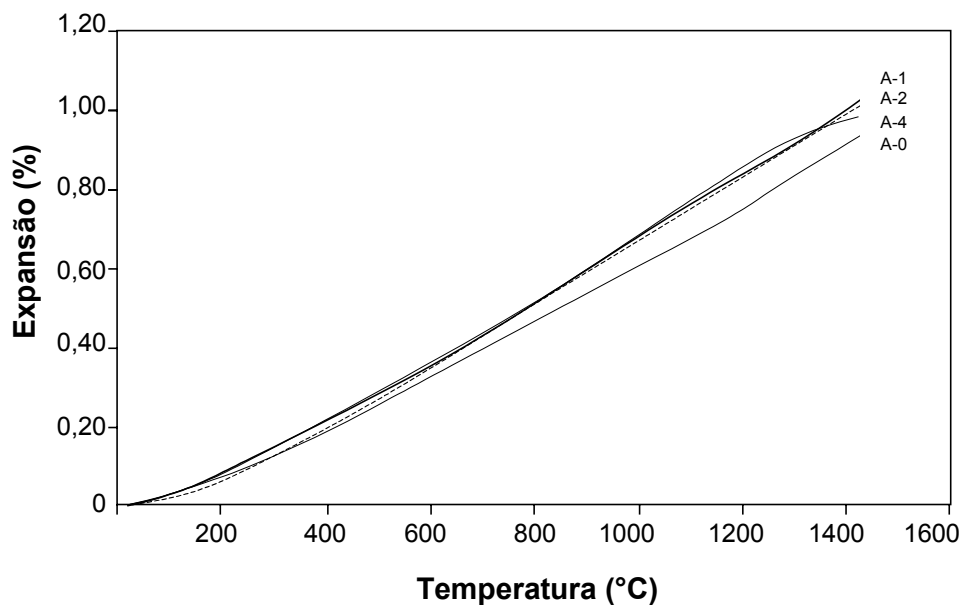


Figura 5.17 - Expansão térmica para os tijolos ligados com a resina *Resol*.

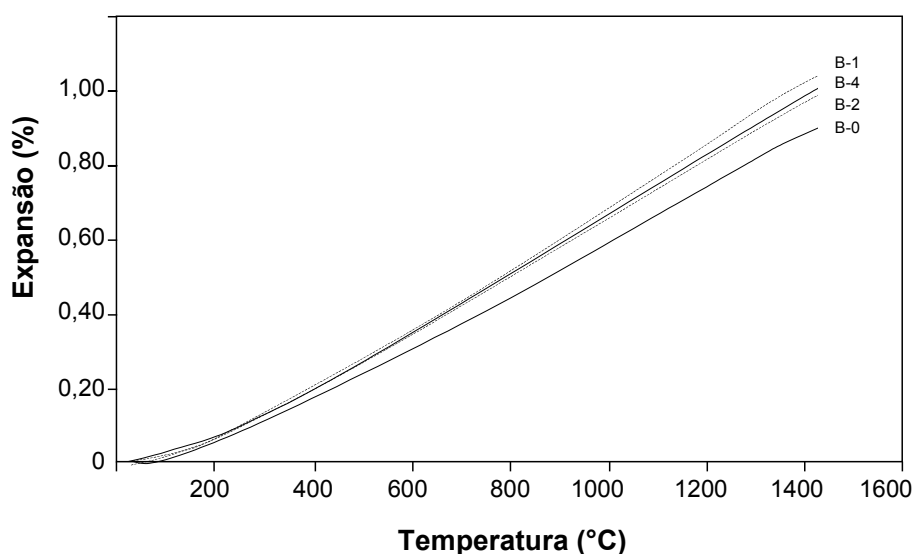


Figura 5.18 - Expansão térmica para os tijolos ligados com a resina *Novolaca*.

Além da resistência mecânica e do coeficiente de expansão térmica linear, seria muito útil também a determinação da energia total de fratura e do módulo de elasticidade para uma compreensão melhor da fratura desses materiais. Entretanto, por causa das dificuldades inerentes à medida da energia total de fratura e módulo de elasticidade para refratários contendo carbono a altas temperaturas, em atmosfera controlada, as análises foram focadas na correlação entre o dano por choque e a resistência à flexão a 1200°C.

Em geral, os mecanismos para a dissipação de energia de deformação elástica em refratários são melhores entendidos por meio da determinação da curva-R, cujo procedimento também é complexo e ainda pouco explorado para refratários contendo carbono [44,45].

Outra característica de interesse não apenas com relação ao choque térmico, mas também quanto ao ataque por escória é a microestrutura do refratário. A figura 5.19 mostra uma fotomicrografia de um campo típico desses tijolos evidenciando a presença majoritária de agregados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo grande quantidade de microporos distribuídos de forma homogênea. Normalmente, os agregados microporosos contribuem para dissipar a energia de deformação elástica armazenada no corpo, dificultando, assim, a propagação de trincas. A porosidade alta e a resistência mecânica baixa desses agregados favorecem a fratura transgranular e concorrem para a deflexão e ramificação de trincas, o que representa um importante mecanismo de tenacificação. Uma grande parcela desse mecanismo de tenacificação está contemplada no termo  $\overline{\Delta\gamma}$  [40].

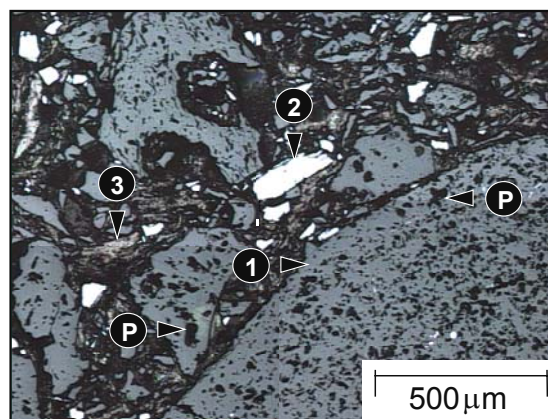


Figura 5.19 - Fotomicrografia do tijolo A-0 coqueificado a 500°C durante 5 horas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1);  $\text{SiC}$  (2); Grafita (3) e poro (P).

Por outro lado, a presença de agregados microporosos poderia favorecer a corrosão do refratário por líquidos de escória e gusa em virtude do aumento de sua área superficial, caso os agregados mais grossos fossem o elo mais fraco do sistema. Entretanto, há fortes

indicativos que o desgaste das composições avaliadas nos testes de ataque por escória tenha sido predominantemente via matriz do refratário, uma vez que os tijolos contendo quantidade maior de Si apresentaram desgaste mais elevado, conforme resultados apresentados posteriormente. Isso sugere que haja grande potencial para a melhoria do desempenho desses materiais por meio do desenvolvimento de refratários compostos por matriz reforçada.

Em síntese, para as condições estudadas, a presença de metais antioxidantes, sobretudo o Si, reduziu a flexibilidade dos refratários do sistema  $Al_2O_3$  - SiC - C, o que implicou em maior densidade de trincas ou dano por choque térmico para os materiais A-1, A-2, A-4, B-1, B-2 e B-4.

## 5.6 Ataque por escória

As figuras 5.20 e 5.21 mostram os resultados dos testes para avaliar a resistência ao ataque por escória em forno rotativo. Os ensaios foram realizados entre  $1500^{\circ}C$  a  $1550^{\circ}C$  durante 6 e 8 horas. Para manter o banho mais agressivo, a escória foi renovada a cada 2 horas.

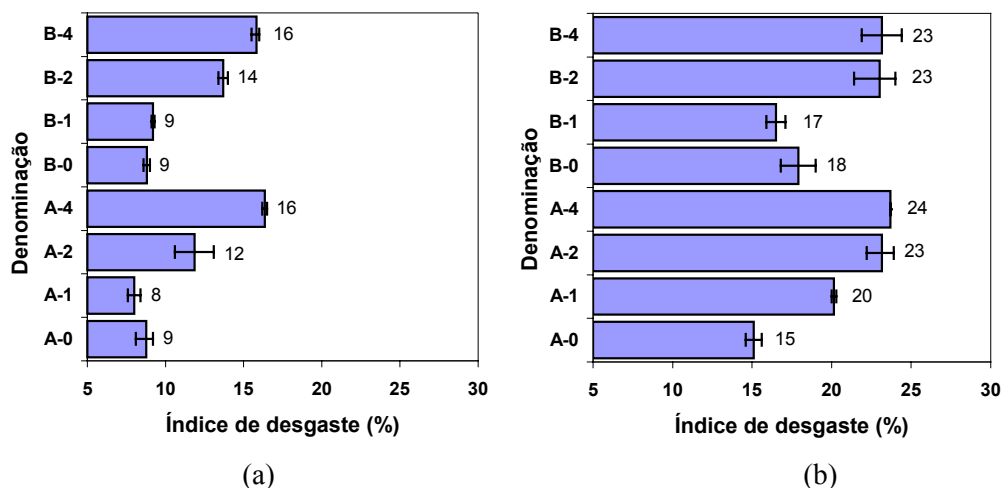


Figura 5.20 - Índice de desgaste decorrente do teste de ataque por escória em forno rotativo: testes efetuados entre  $1500^{\circ}C$  a  $1550^{\circ}C$  durante 6 horas (a) e  $1500^{\circ}C$  a  $1550^{\circ}C$  durante 8 horas (b) ( $\bar{x}$  e amplitude).

Os resultados indicaram que as composições contendo grande quantidade de Si (A-2, A-4, B-2 e B-4) apresentaram índices de desgaste maiores e semelhantes entre si. Já os tijolos A-0 e B-0 isentos de antioxidantes apresentaram índices de desgaste menores. Além disso, não foram observados efeitos significativos do tipo de resina no índice de desgaste desses materiais.

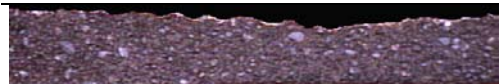
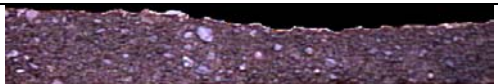
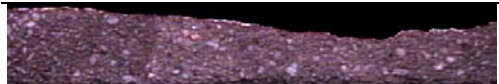
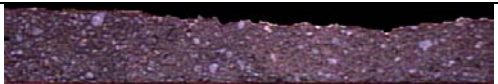
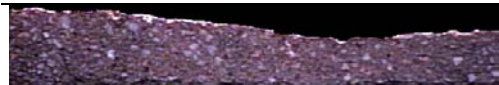

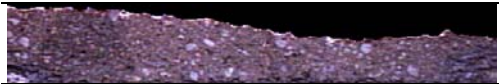
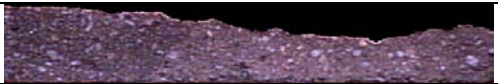
Seção longitudinal	$\bar{x}$ (%)	Seção longitudinal	$\bar{x}$ (%)
	15		18
A-0		B-0	
	20		17
A-1		B-1	
	23		23
A-2		B-2	
	24		23
A-4		B-4	

Figura 5.21 - Fotografias da seção longitudinal dos corpos-de-prova após ensaio de ataque por escória em forno rotativo. Teste efetuado entre 1500°C a 1550°C durante 8 horas.

Dentre as propriedades que mais concordaram com o desempenho desses tijolos, destaca-se a porosidade aparente após coqueificação dos corpos-de-prova a 1400°C durante 5 horas (figura 5.22), a qual está associada às transformações da matriz do refratário. Houveram fortes indicativos de que quanto maior a porosidade aparente maior o desgaste por corrosão. Essa análise ganha importância quando se considera que o aumento da porosidade aparente implica normalmente numa elevação da área superficial, o que deve contribuir para aumentar a corrosão.

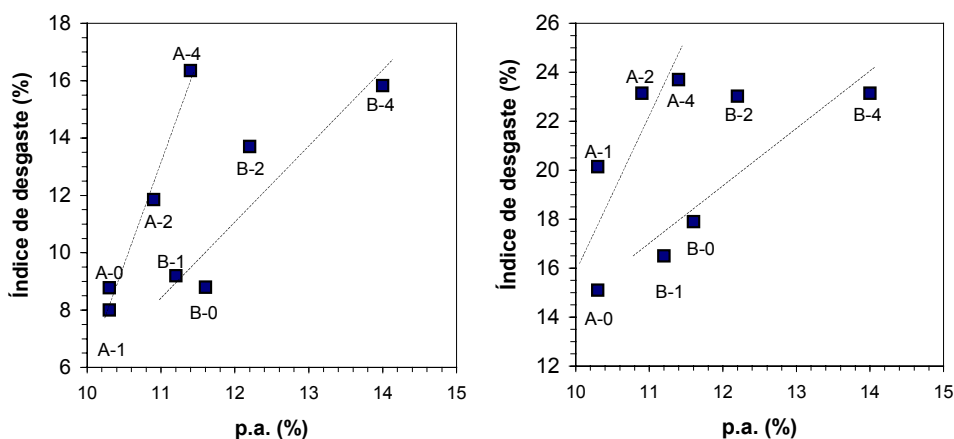


Figura 5.22 - Índice de corrosão no ataque por escória em função da porosidade aparente após coqueificação dos corpos-de-prova a 1400°C durante 5 horas.

Embora não haja sustentação técnica, o desgaste reduziu com o aumento do grau de oxidação conforme demonstrado na figura 5.23.



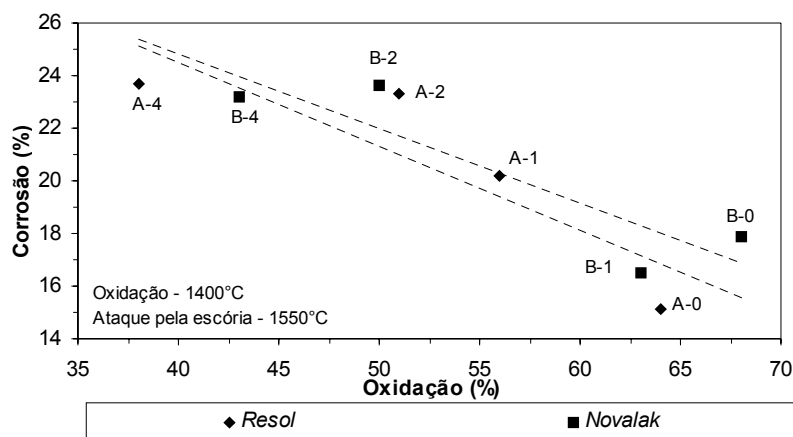


Figura 5.23 - Índice de corrosão no ataque por escória em função do grau de oxidação do carbono após teste a 1400°C durante 120 minutos.

Isso reforça a hipótese de que a oxidação do carbono, para as condições estudadas, não seja um fator de preocupação quando se avalia o desempenho desses materiais, apesar disso merecer melhor entendimento. Nesse sentido, acredita-se que uma das contribuições mais importantes para o maior desgaste dos tijolos que possuem antioxidantes seja oriunda do desenvolvimento de fases secundárias de baixa refratariedade na matriz do tijolo. A formação mais intensa de  $\text{SiO}_{2(s)}$ , cristalino ou amorfo, nos tijolos que contêm Si, por exemplo, poderia favorecer as reações para o desenvolvimento de fases de baixa refratariedade com a escória, tais como anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e guelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), acelerando, assim, a corrosão da matriz do refratário. Essas reações seriam mais pronunciadas quanto maior a quantidade de Si. Também o aumento do antioxidante na matriz do tijolo gera uma certa incompatibilidade química entre esta matriz e a escória uma vez que o tijolo de referência, utilizado como base para as modificações, é tipicamente utilizado na linha de metal. Esta constatação reforça a tendência de se projetar revestimento balanceado por regiões, para uso em carros torpedo, tornando-os adequados às solicitações específicas de cada região. Entretanto, o melhor entendimento desses mecanismos depende de uma abordagem mais específica e aprofundada, provavelmente por meio de estudo *post-mortem* de refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$  contendo diferentes quantidades de metais antioxidantes, a qual não corresponde o foco desse estudo.

Adicionalmente, não houve evidências de que a menor resistência ao dano por choque térmico dos sistemas contendo antioxidantes tenha contribuído de forma significativa para o desgaste desses refratários no teste de ataque por escória. Entretanto, a considerável rigidez desses materiais, que deve aumentar de modo heterogêneo com o gradiente de temperatura ao longo da espessura do revestimento e o tempo de exposição desses refratários em condições

industriais, tem sido motivo de preocupação quando se assume que, atualmente, o principal mecanismo de desgaste seja a propagação de trincas e o lascamento da face quente dos tijolos.

## 6 CONCLUSÕES

Foram caracterizados, por meio de testes laboratoriais, tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C destinados ao revestimento para carro torpedo, os quais foram especialmente manufaturados com o propósito de avaliar os efeitos do antioxidante metálico Si e do tipo de resina fenólica nas propriedades desses materiais.

De uma forma geral, os corpos-de-prova extraídos dos tijolos confeccionados com a resina *Novolaca* apresentaram aspecto superficial que sugeriu dificuldades no processamento e conformação destas composições. Além disso, a elevada perda de massa para o sistema ligado com a resina *Novolaca*, em atmosfera inerte, sobretudo em baixas temperaturas, despertou para a importância de cuidados especiais na prática de aquecimento do refratário com vistas a preservar a sua integridade estrutural.

Com relação à composição de fases, não foi observada diferença qualitativa entre os resultados de difração de raios-X dos tijolos isentos de metais e os contendo antioxidantes após coqueificação dos corpos-de-prova a  $1400^\circ\text{C}$ . Isso sugere que algumas fases formadas a partir das reações envolvendo os antioxidantes metálicos, tais como  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , possam ser amorfas e/ou estejam presentes em quantidades muito pequenas.

O antioxidante metálico Si, exerceu forte influência nas propriedades físicas e químicas dos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C. O aumento da quantidade de Si provocou a redução da densidade aparente e tendência de aumento da porosidade aparente. Do mesmo modo, este antioxidante exerceu efeitos significativos na resistência à flexão à quente desses tijolos. Para as condições estudadas, houve tendência da resistência à flexão aumentar entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e reduzir entre  $1200^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ . Já os tijolos isentos de metais exibiram menor resistência à flexão para a faixa de temperatura estudada, a qual tendeu a reduzir para temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$ . Além disso, os tijolos ligados com a resina *Resol* apresentaram valores de resistência à flexão superiores.

A resistência à perda de carbono por oxidação aumentou com a elevação da quantidade de Si. Além disso, a maior porosidade para os sistemas contendo Si, por sua vez, não afetou negativamente a resistência à oxidação.

A resistência ao dano por choque térmico dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C foi afetada negativamente pela presença do antioxidante Si. Além disso, houveram fortes indicativos de que a resina *Novolaca* tenha propiciado maior resistência ao dano por choque térmico.

Observou-se também uma tendência do dano por choque térmico aumentar com a resistência à flexão à 1200°C. Os tijolos que não contêm antioxidantes exibiram resistência ao dano por choque térmico superior. Por sua vez, a presença do metal antioxidante Si reduziu a flexibilidade dos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, o que implicou em maior dano por choque térmico para estes materiais. Adicionalmente, a presença Si implicou em maiores valores para os coeficientes de expansão térmica linear. De uma forma geral, a maior resistência à flexão e os valores superiores para o coeficiente de expansão térmica desses tijolos permitem inferir que o dano por choque térmico para os materiais contendo este metal esteja associado, em grande parte, a maiores valores de energia de deformação elástica armazenada nesses materiais.

Com relação à resistência ao ataque por escória, os resultados indicaram que as composições contendo grande quantidade do antioxidante Si apresentaram índices de desgaste maiores e semelhantes entre si. Já os tijolos isentos de metais apresentaram índices de desgaste inferiores. Além disso, não foram observados efeitos significativos do tipo de resina no índice de desgaste desses materiais.

Os componentes da escória reagem na matriz do tijolo formando fases de baixo ponto de fusão e concorrendo para o maior desgaste. Também o aumento do antioxidante na matriz do tijolo gera uma certa incompatibilidade química entre esta matriz e a escória uma vez que o tijolo de referência, utilizado como base para as modificações, é tipicamente utilizado na linha de metal. Esta constatação reforça a tendência de se projetar revestimento balanceado por regiões, para uso em carros torpedo, tornando-os adequados às solicitações específicas de cada região.

Considerando-se um compromisso entre as propriedades físicas e químicas, sobretudo a resistência ao dano por choque térmico e a resistência ao ataque por escória, juntamente com a resistência à oxidação do carbono, os resultados desse estudo abriram oportunidade para se refletir sobre as principais finalidades dos pós metálicos, principalmente o Si, nos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C. Para as condições estudadas, os efeitos benéficos desses aditivos estão associados quase que exclusivamente à resistência mecânica a quente e resistência à oxidação do carbono. Por outro lado, os reflexos negativos da presença dessas fases são importantes e deveriam ser melhor avaliados e explorados. Em princípio, a presença Si implicou num significativo aumento da corrosão dos tijolos no ensaio de ataque por escória e expressiva desvantagem com relação a resistência ao dano por choque térmico.

Embora a resistência à oxidação do carbono deva ser maximizada, para as condições operacionais vigentes na Usiminas, não há indicativos de que a oxidação do carbono dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C seja significativa, com exceção daqueles destinados à região correspondente ao revestimento do teto do carro torpedo. Portanto, existem motivos suficientes para se explorar melhor esses resultados no sentido de buscar a otimização das características dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carros torpedo.

## 7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados apontaram que o aumento do teor do antioxidante metálico Si na composição do refratário exerceu forte influência nos processos que induzem ao lascamento dos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo. Também verifica-se a baixa influência das resinas avaliadas nas propriedades estudadas para estes tijolos.

Os resultados desse estudo abriram oportunidade para se refletir sobre as principais finalidades dos pós metálicos, principalmente o Si, nos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C. Para as condições estudadas, os efeitos benéficos desses aditivos estão associados quase que exclusivamente à resistência mecânica a quente e resistência à oxidação do carbono. Por outro lado, os reflexos negativos da presença dessas fases são importantes e deveriam ser melhor avaliados e explorados.

A utilização de resinas de menor custo associada à otimização da quantidade de antioxidantes metálicos na composição dos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para revestimento de carro torpedo podem conduzir a um custo otimizado destes produtos beneficiando tanto os fabricantes quanto os consumidores destes refratários.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar e propor parâmetros de especificação e controle de recebimento dos materiais refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, para carro torpedo, visando evitar o uso indevido de materiais com nível de qualidade abaixo do padrão adquirido. Tal necessidade se justifica pela vida longa das campanhas destes refratários associada à exigência de disponibilidade destes vasos para transporte de gusa.
- Avaliar o comportamento da curva-R para refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo buscando entender o comportamento não linear da fratura para estes materiais.
- Avaliar os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico  $R'''$  e  $R_{st}$ , dos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, visando entender o processo de fratura destes refratários pelo critério da energia.
- Avaliar o comportamento viscoelástico, dos refratários do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C, visando entender o mecanismo de dissipação das tensões de natureza térmica bem como avaliar o efeito deste comportamento no desgaste do refratário.
- Avaliar o efeito do antioxidante metálico Al nas propriedades de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carros torpedo.
- Avaliar o efeito da oxidação do carbono no desempenho dos refratários para revestimento de carros torpedo.

## **CURRÍCULO DO CANDIDATO**

Especialista em Engenharia de Materiais pela REDEMAT – 2004.

MBA – Executivo em Gestão Empresarial pela UFMG – 2002.

CQE – Engenheiro de Qualidade pela *American Society for Quality* – 1994.

Engenheiro Industrial Eletricista pelo Instituto Católico de Minas Gerais – 1991.

Técnico em Metalurgia pelo Colégio São Francisco Xavier – 1984.

Analista Industrial na Usiminas – 1996 a 2007.

Supervisor de Manutenção de Refratários na Usiminas – 1985 a 1996.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KIMURA, Y.; SHIKANO, H.; HIRAGUSHI, K. Progress of alumina silicon carbide graphite refractories for hot metal pretreatment. In: .: PROCEEDING OF 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, Kitakyusyu, Japão, p. 239-280, 1987.
- 2 QUINTELA, M. A.; PESSOA C. A.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A . A Novel Methodology to Evaluate the Oxidation Resistance of Carbon-Containing Refractories. Refractories Applications and news, v.07, N.1, p 16-20, january/february 2002.
- 3 HART, R. L.; MICHAEL, D. J. Magnesite-carbon brick for steelmaking. I&SM, v. 13, N. 6, p. 35-39, 1986.
- 4 ICHIKAWA, K.; NISHIO, H.; and HOSHIYAMA, Y. Oxidation test of MgO-C bricks. Taikabutsu Overseas, v. 14, N. 1, p.13-24, 1995.
- 5 RIGAUD, M.; BOMBARD, P.; XIANGMIN, L.; and BERTRAND, G. Phase evolution in various carbon-bonded basic refractories. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1993, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 1, UNITECR'93, São Paulo, Brazil. p, 360-371, 1993.
- 6 YAMAGUCHI, A.; KUN, Y. J. Formation and expansion of open pore in Carbon-Containing refractories and their prevention. Taikabutsu Overseas, v. 14, N. 1, p. 20-25, 1992.
- 7 HIRAI, N.; KAYAMA, T.; NAKAMURA, Y.; OJIMA, A.; TAKEUCHI, K. Microstructure and characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C bricks. Taikabutsu Overseas, v. 18, N. 4, p. 42-47, 1998.
- 8 YAMAGUCHI, A. Behaviors of SiC and Al Added to Carbon-Containing Refractories. Taikabutsu Overseas, v. 4, N. 3, p. 14-17, 1984.
- 9 IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. Cerâmica, v. 46, N. 297, p. 4-13, 2000.
- 10 YAMAGUCHI, A. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium and aluminium-compounds in carbon-containing refractories. Taikabutsu Overseas, v. 7, N. 2, p. 11-16, 1987.
- 11 TAFFIN, C.; POIRIER, J. The behaviour of metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C refractories. Interceram, v. 43, N. 5, p. 354-358, 1994.
- 12 CASTRO, J. C. V. Influência de aditivos metálicos sobre as propriedades dos tijolos refratários de magnésia carbono ligados a piche. 1990.159 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

- 13 QUINTELA, M. A.; DE LION, E. P. P.; LAGE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da hidratação de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para carro torpedo. In: XXX SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 1999, Belo Horizonte, Anais do Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais. ABM, 1999. p. 101-111.
- 14 TORITANI, H.; KAWAKAMI, T.; TAKAHASHI, H.; TSUCHIYA, I.; ISHII, H. Effect of metallic additives on the oxidation-reduction reaction of magnesia-carbon brick. *Taikabutsu Overseas*, v. 5, N. 1, p. 21-27, 1985.
- 15 ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society*, N. 21, p. 1037-1047, 2001.
- 16 VIEIRA JR, W.; BRIAN, R. The nature of the bond in silicon-containing alumina-carbon refractory composites - Part I. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1997, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 5, 1997, UNITECR'97, 1997, New Orleans. Proceedings of USA: American Ceramic Society, 1997. p. 831-840.
- 17 ANEZIRIS C. G.; BORZOV, D.; ULBRICHT, J.; SUREN. J. Low emission binders based on phenolic resins with carbo-resin additions for improved MgO-C refractories. In: PROCEEDING OF INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, Tokyo, Japan, p. 631-634, 2003.
- 18 WILLIAMS P.; TAYLOR D.; LEONI, H. Advanced phenolic resin binder systems for magnesia-carbon refractories. In: PROCEEDING OF INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, São Paulo, Brazil, p. 347-359, 1993.
- 19 YAMAMURA, T.; NOMURA, O.; TADA, H.; TORIGOE, A. Lower carbon containing MgO-C bricks with spalling resistance. *Shinagawa Technical Report*, v. 39, p. 57-64, 1996.
- 20 BUCHEBNER, R.; NEUBOECK, S. G. Carbon-bonding - a new milestone on low emission magnesia-carbon bricks. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2001, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 7, 2001, UNITECR'01, 2001, Cancún. Proceedings of Mexico: Alafar, 2001. 1 CD-ROM.
- 21 BORZOV, D.; ULBRICHT, J.; SCHULLE, W. Technological and environmental comparison of different carbon-binders for MgO-C refractories. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, Acchen, Germany, p. 50-52, 2001.

- 22 KANNO K.; KIKE N.; KORAI Y.; MOCHIDA I.; KAMATSU M. *Mesophase* pitch and phenolic resin blend as binders for magnesia-graphite bricks. *Carbon*, v. 37, p. 195-201, 1999.
- 23 SAKAI, M. Fracture mechanics of refractories materials. *Taikabutsu Overseas*, v. 8, N. 2, p. 4-12, 1988.
- 24 PANDOLFELLI, V.C; ALLAIRE, C.; RIGUAD, M. Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories. *British Ceramic Transactions Journal*, LONDRES, v. 96, N. 6, p. 225-230, 1997.
- 25 BRADT, R. C. Fracture measurements of refractories: past, present, and future. *Ceramic Bulletin*, v. 67, N. 7, p. 1176-1178, 1988.
- 26 QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F.; LAGE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A. Thermal shock resistance of carbon-containing refractories. *Interceram - Refractories Manual*, p. 40-44, 2003.
- 27 NAKAYAMA, J.; ABE, H; BRADT, R. C. Crack stability in the work-of-fracture test: refractory applications. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 64, N.11, p. 671-675, 1981.
- 28 RODRIGUES, J. A.; SANTOS, S. F.; PANDOLFELLI, V. C. Brittle-ductile transition of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  refractory material. In: 4<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN REFRACTORIES FOR THE METALLURGICAL INDUSTRIES, 8, 2004, Hamilton, Ontario. *Proceedings of Canada: Canadian Metallurgical and Materials*, 2004, p. 617-629.
- 29 HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock, fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. *Journal American Ceramic Society*, v. 52, N. 11, p. 600-604, 1969.
- 30 HOMENY, J.; BRADT, R. C. *Thermal shock of refractories*. Published by Plenum Publishing Company, New York, 1980. Edited by Hasselman, D. P. H.; Heller, R. A, p. 1-21, 1980.
- 31 RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of refractory castables. *Interceram*, v. 51, N. 3, p. 186-189, 2002.
- 32 HIROTA, T.; SKAGUCHI, M.; OGUCHI, Y. Deformation behavior under load of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiC}$  - C bricks for torpedo cars. *Taikabutsu Overseas*, v. 15, N. 2, p. 42- 47, 1995.
- 33 SHIMADA, K.; DOI, A; KONO, K. Development of refractories for torpedo ladles with hot metal pretreatment. In: PROCEEDING OF 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, BIENNIAL, Tokyo, Japan, p. 266-280 1987.
- 34 NISHI, M.; TAKAHASHI, T.; TERADA, O.; KURIYAMA, S.; KYODEN, H.; FUJIWARA, T. Development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiC}$  - C brick with high wear and spalling resistance for hot metal pretreatment. *Taikabutsu Overseas*, v. 5, N. 2, p. 29-24, 1985.

- 35 MATSUO, A.; MIYAGAWA, S.; OGASHARA, K.; YOKOI, M.; KAWAKAMI, T. Effect of different natural  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and different amount of C upon the durability for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C brick in torpedo car. Taikabutsu Overseas, v. 7, N. 1, p. 21-25, 1987.
- 36 HAYSHI, S. Techniques for evaluating Carbon Containing Refractories. Taikabutsu Overseas, v. 17, N. 4, p. 23-30, 1997.
- 37 QUINTELA, M. A. Caracterização de Cerâmicas Refratárias para Painéis de Aço. 2003. 159 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 38 ABNT – Materiais Refratários Densos Conformados – Determinação da Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente, Absorção de Densidade Aparente da Parte Sólida. Método de Ensaio, NBR6220, Rio de Janeiro, 1997, 2p.
- 39 ABNT – Materiais Refratários – Determinação da Resistência à flexão a Quente. Método de Ensaio, NBR9642, Rio de Janeiro, 1999, 2p.
- 40 QUINTELA, M. A.; DE LION, E. P. P.; SALGADO, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Resistência ao dano por choque térmico de concretos refratários para shotcrete In: XXX SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 2006, Ouro Preto, Anais do Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas. ABM, 2006. p. 399-407.
- 41 KUBO, TOMIKATSU. Evaluation of Materials by Powder X-Ray Diffraction (XRD). Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, v. 23, N. 2, p. 112-118, 2001.
- 42 TAKASUGI, H.; MATSUMOTO, T.; KATO, H.; TANKA, J. Some studies on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - C raw materials. . Taikabutsu Overseas, v. 4, N. 2, p. 31-34, 1984.
- 43 QUINTELA, M. A.; SANTOS, F. D.; PESSOA C. A.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Refractories selection for steel ladles. In: PROCEEDING OF 2ND INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, BIENNIAL, Orlando, USA, p. 380-384, 2005.
- 44 CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fracture of refractories. Cerâmica, v. 49, N. 312, p.199-215, 2003.
- 45 RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. R-curve behavior of MgO-C refractories. Cerâmica., São Paulo, v. 46, N. 297, p.40-47, 2000.

## **PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO**

- ✓ Efeitos dos antioxidantes metálicos nas propriedades de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  - XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional da ABM, Belo Horizonte, MG, 20 a 23 de maio de 2007 – Aceito.
- ✓ Efeitos da resina fenólica nas propriedades de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  – REM Revista Escola de Minas – Submetido.

# ANEXOS

## Anexo I – Difratoformas de raios-X dos refratários estudados.

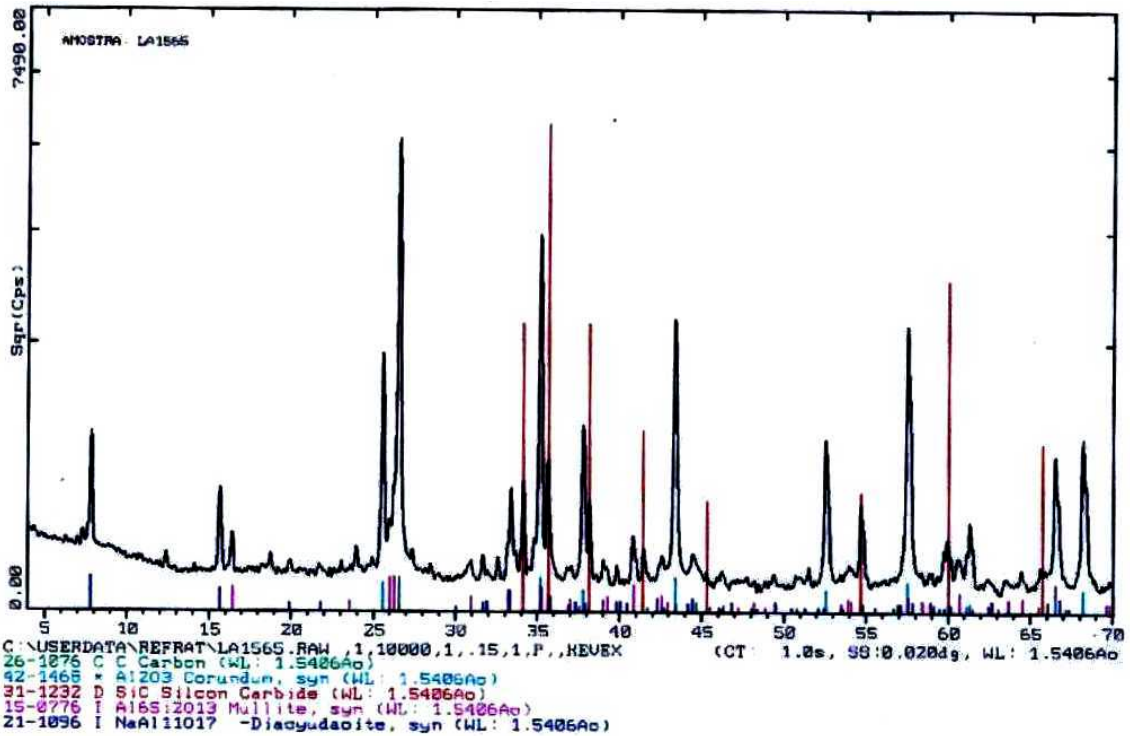


Figura I.1 – Difratoforma de raios-X do tijolo A-0 sem tratamento térmico.

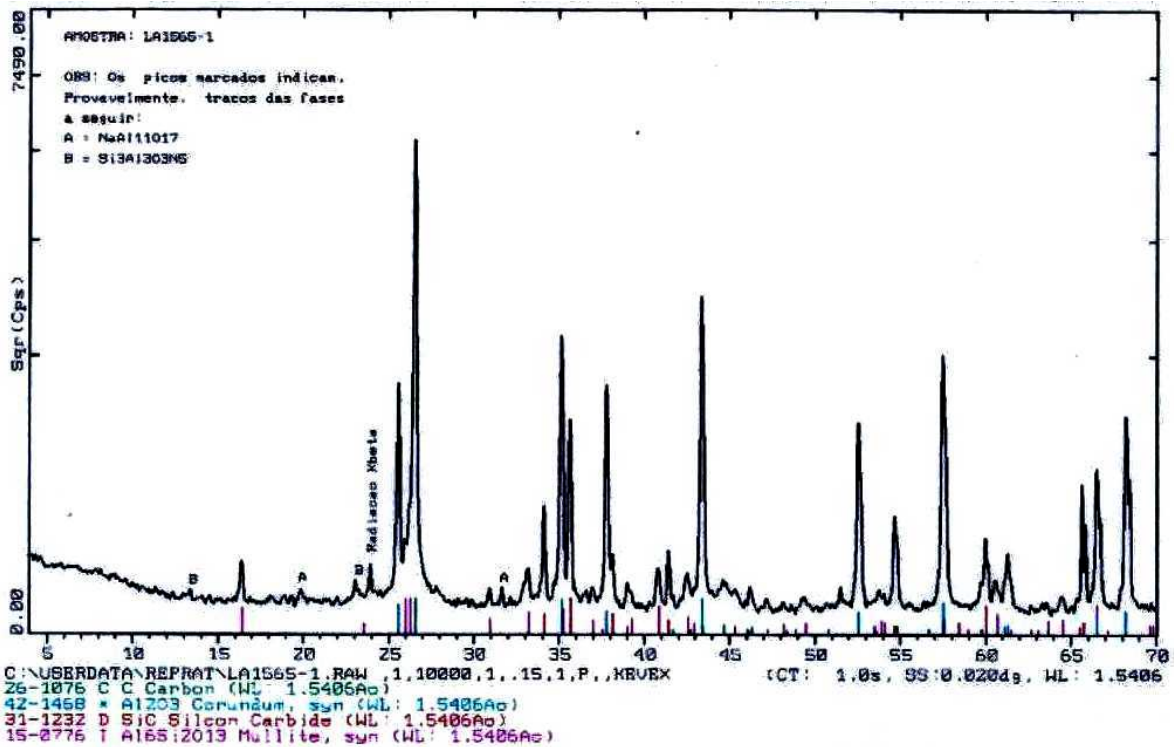


Figura I.2 – Difratoforma de raios-X do tijolo A-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

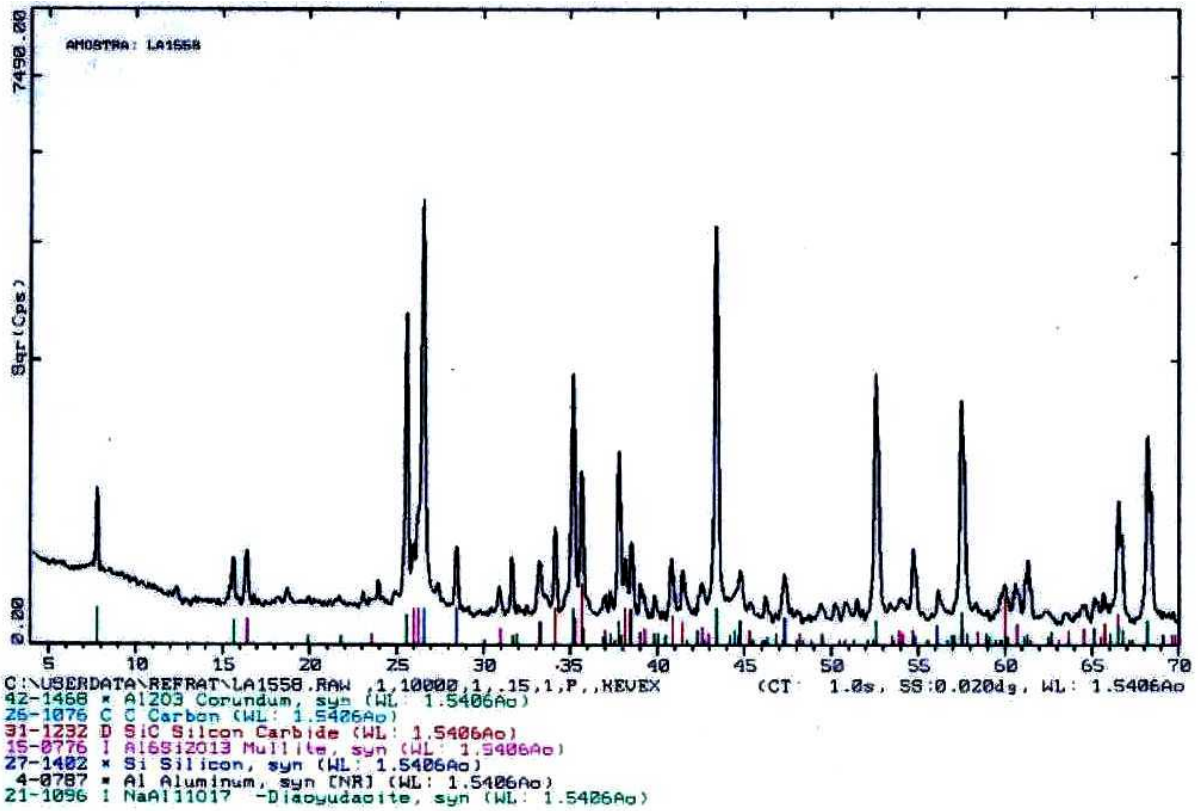


Figura I.3 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-1 sem tratamento térmico.

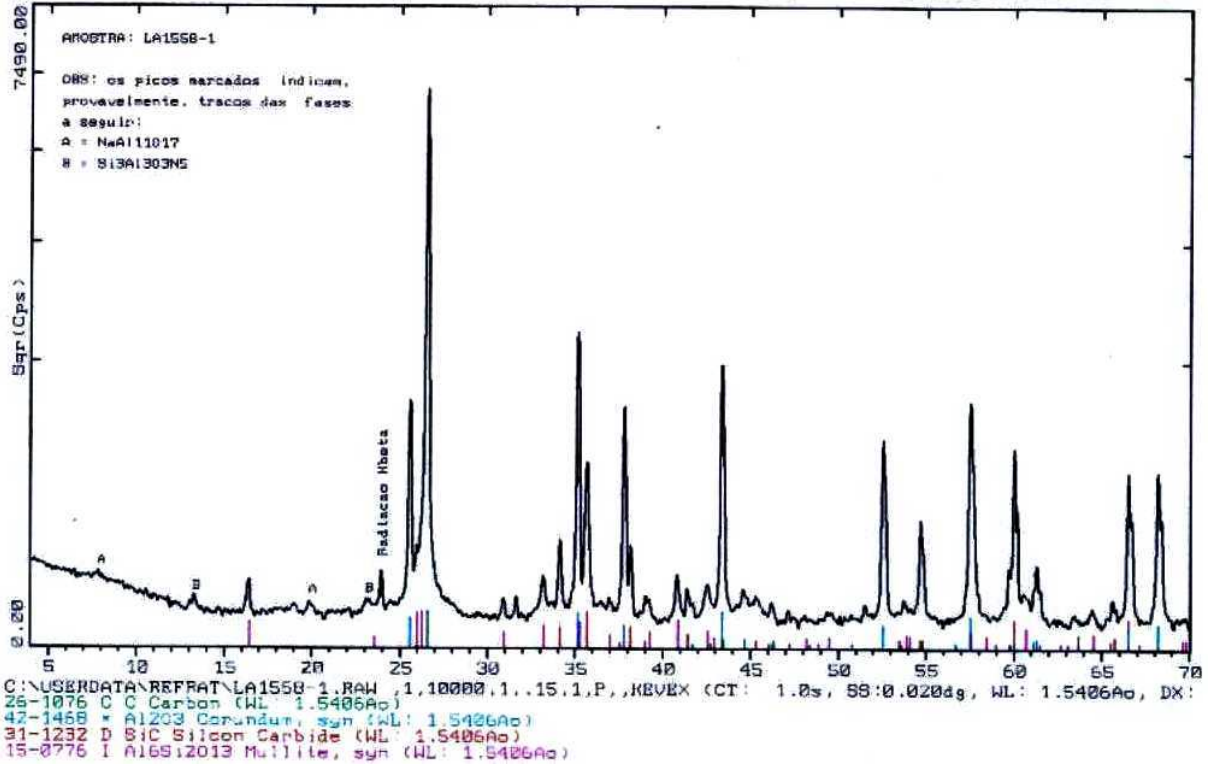


Figura I.4 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

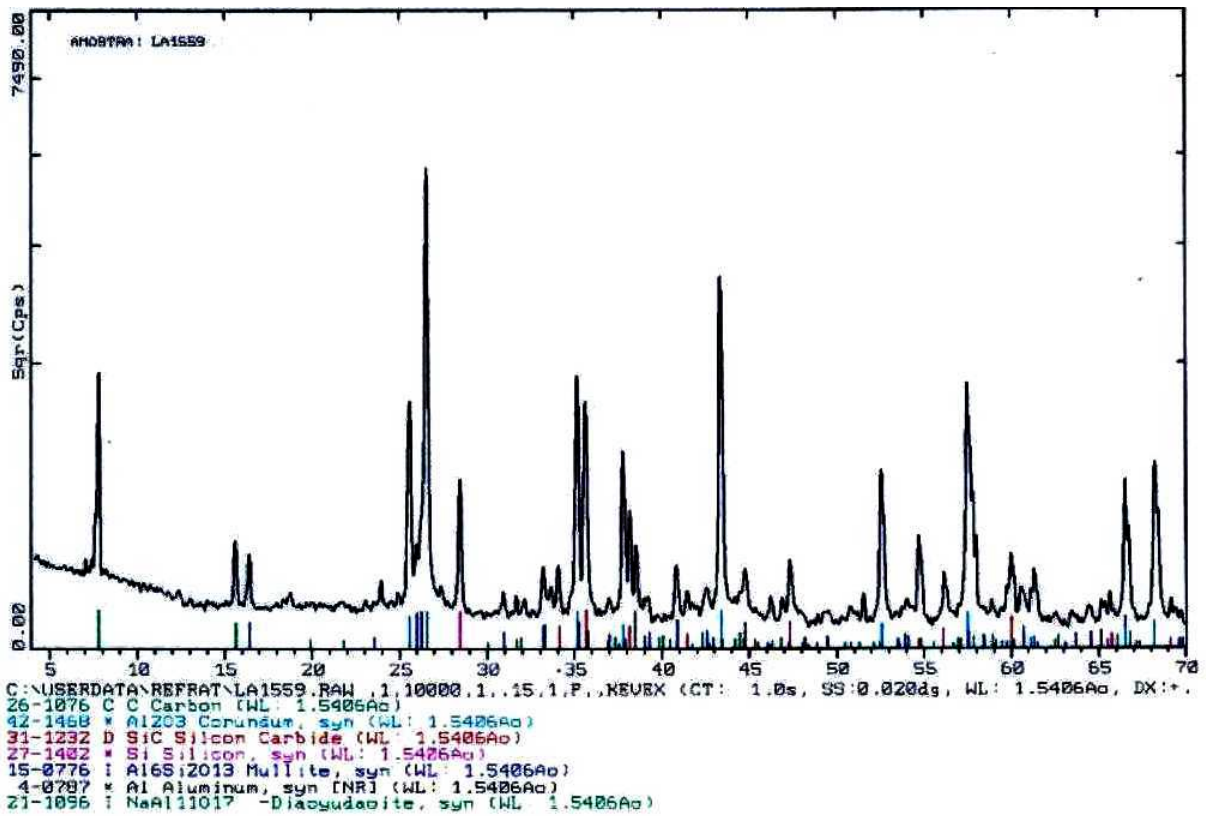


Figura I.5 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-2 sem tratamento térmico.

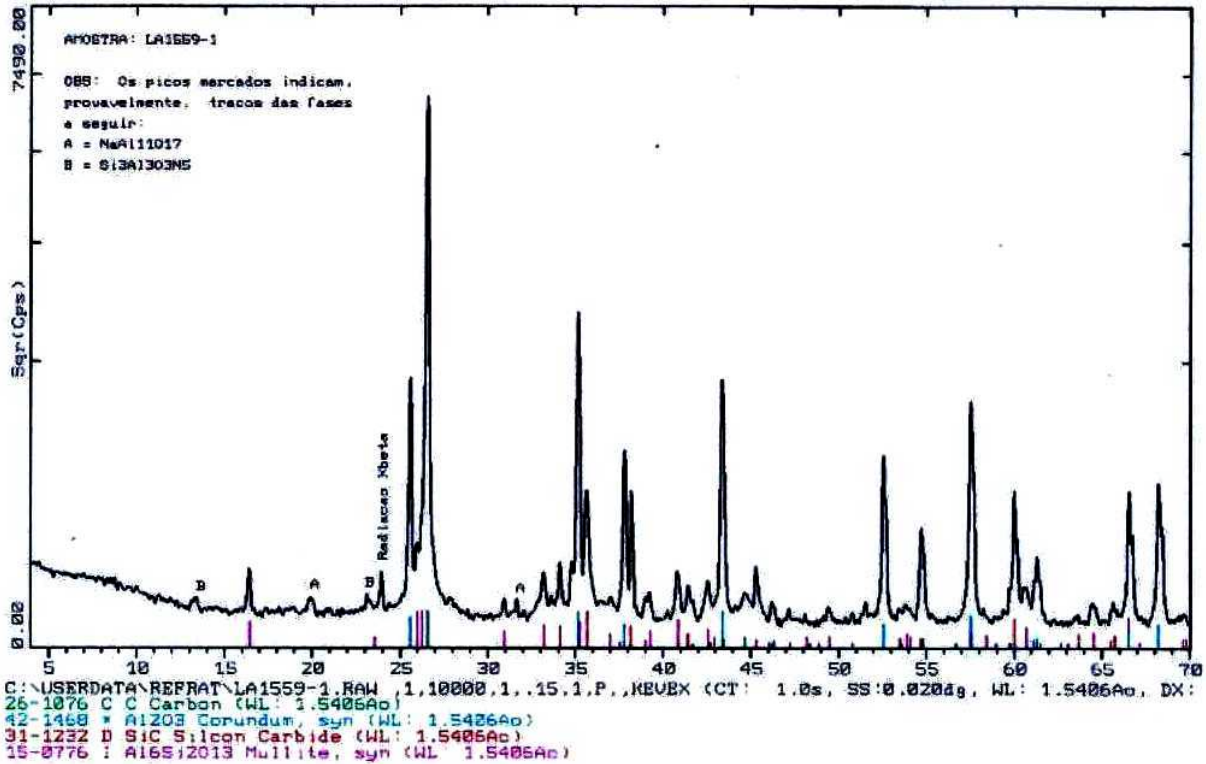


Figura I.6 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas.



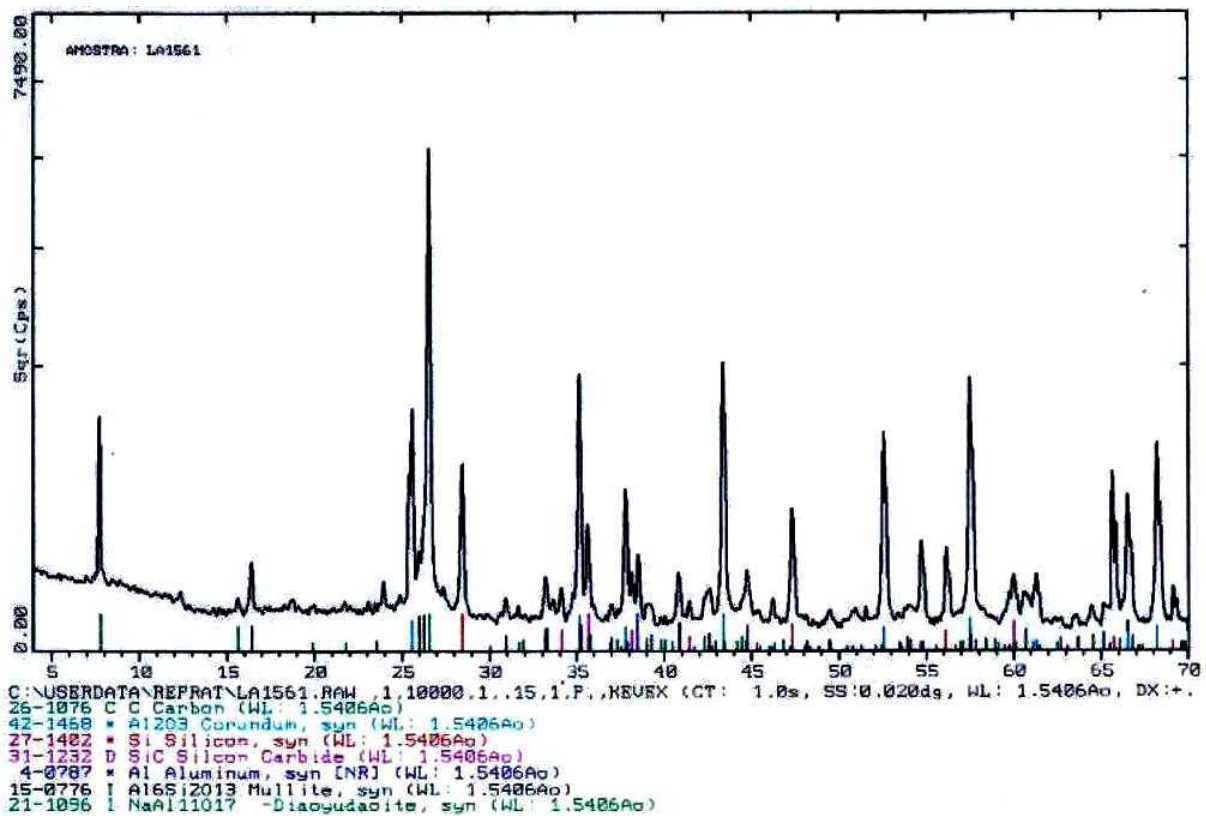


Figura I.7 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-4 sem tratamento térmico.

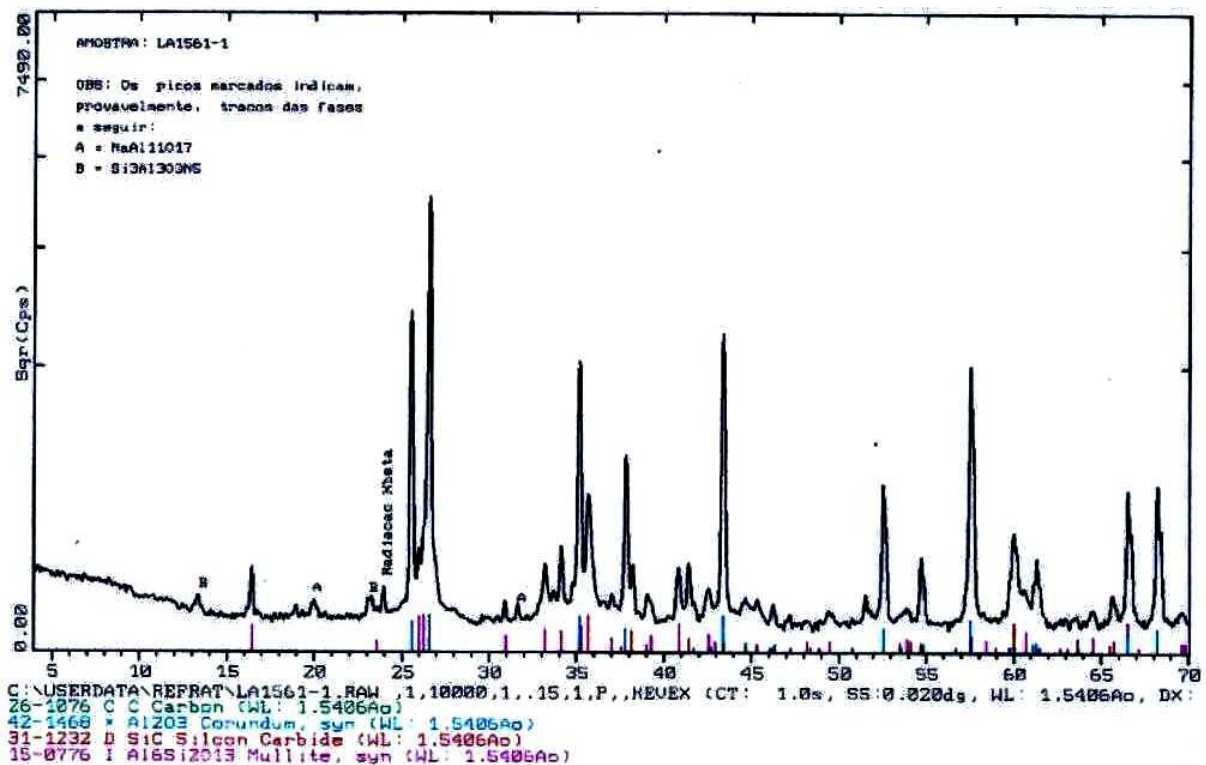


Figura I.8 – Difratoograma de raios-X do tijolo A-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

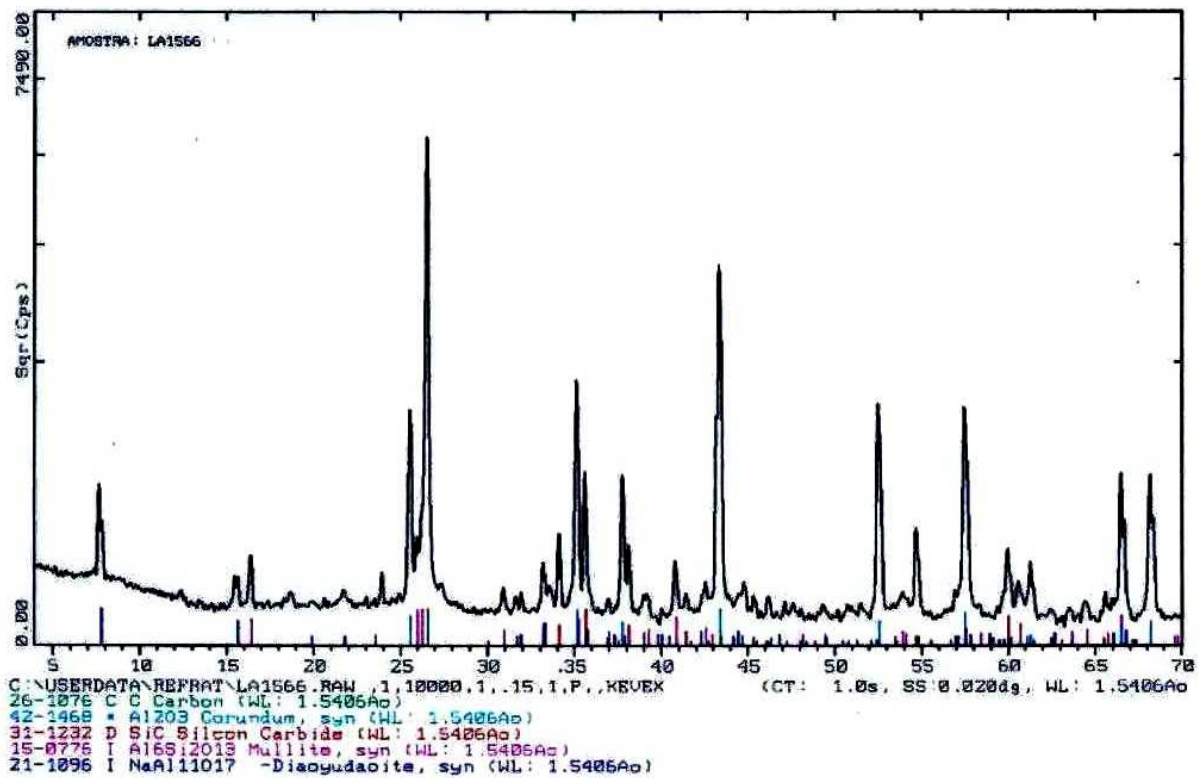


Figura I.9 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-0 sem tratamento térmico.

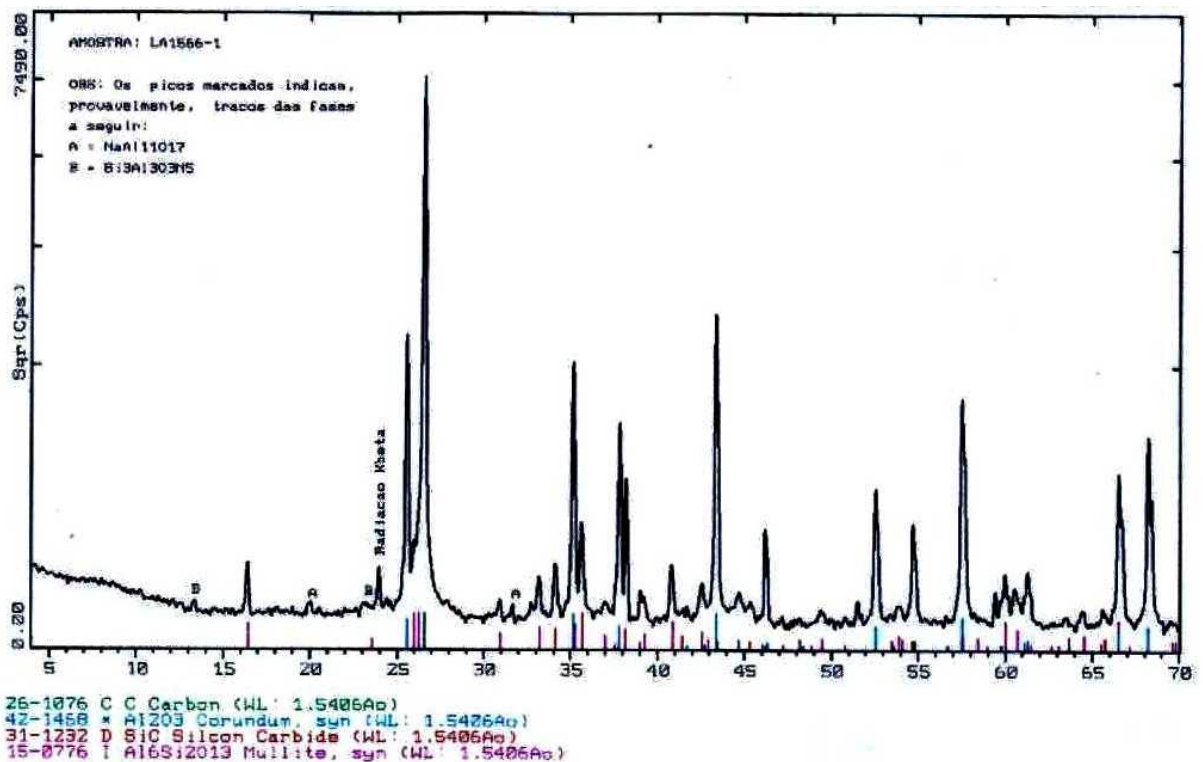


Figura I.10 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

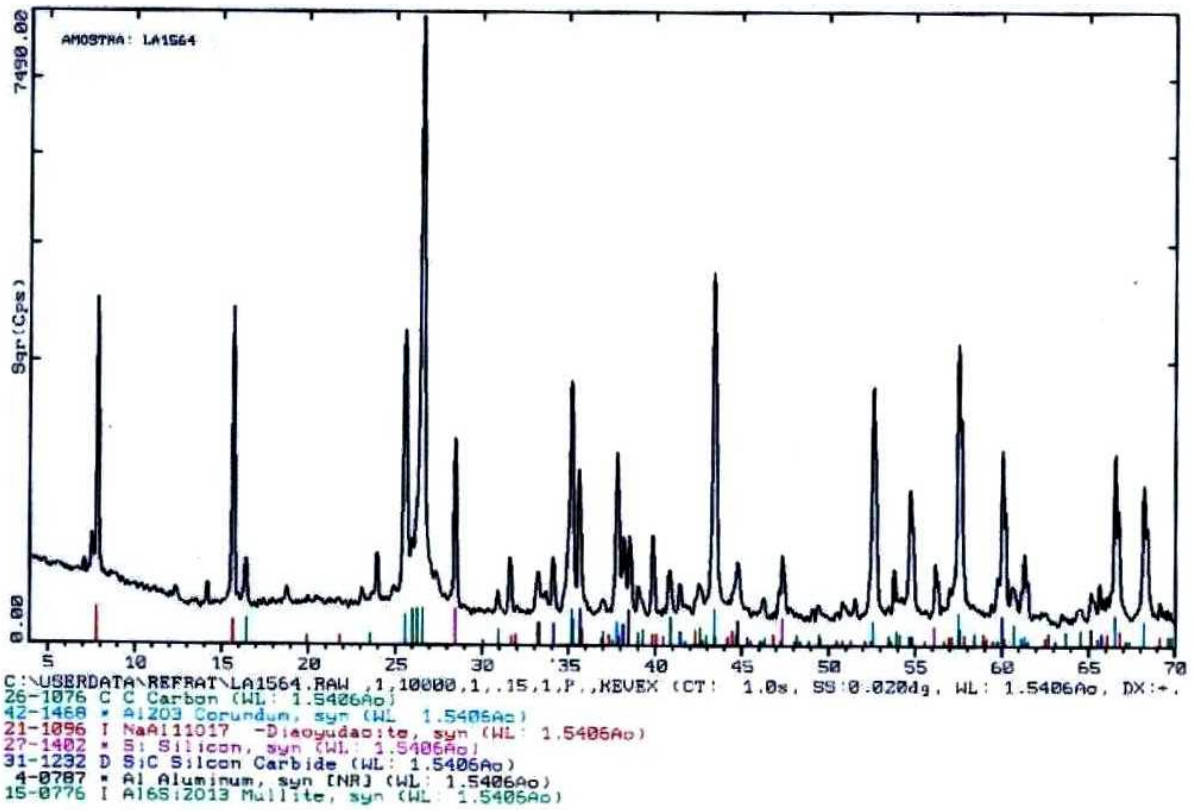


Figura I.11 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-1 sem tratamento térmico.

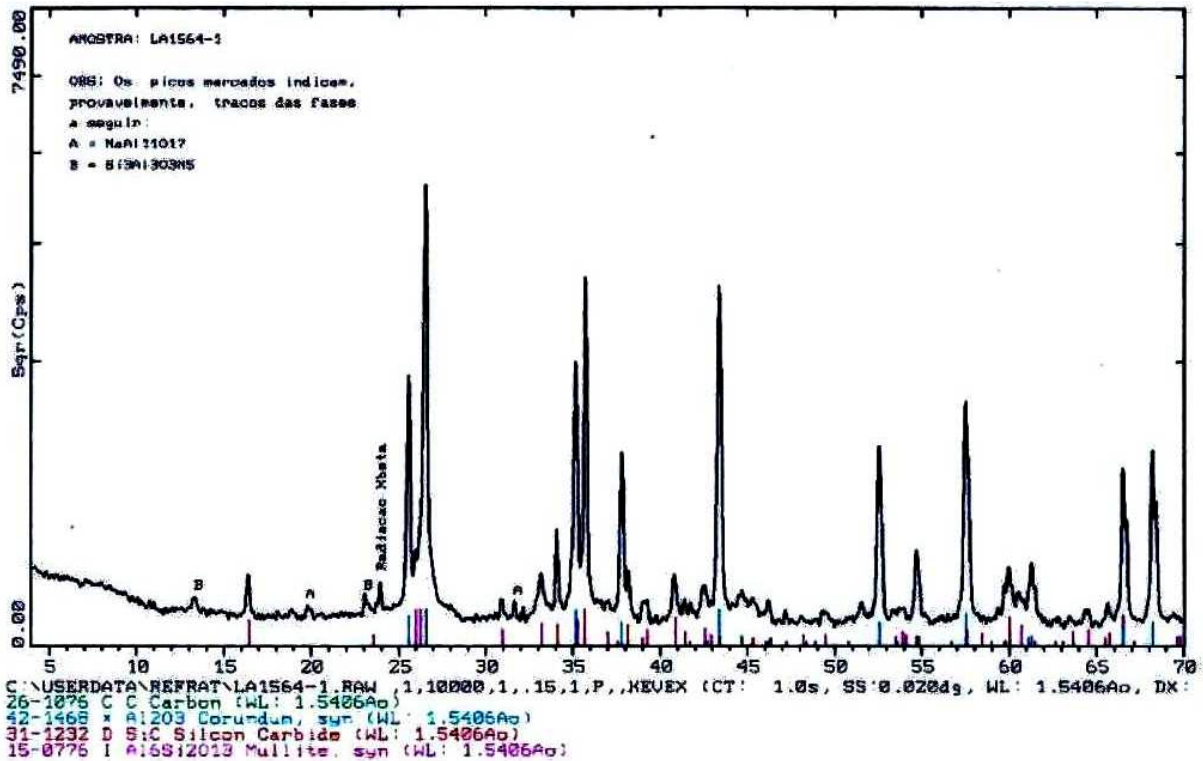


Figura I.12 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

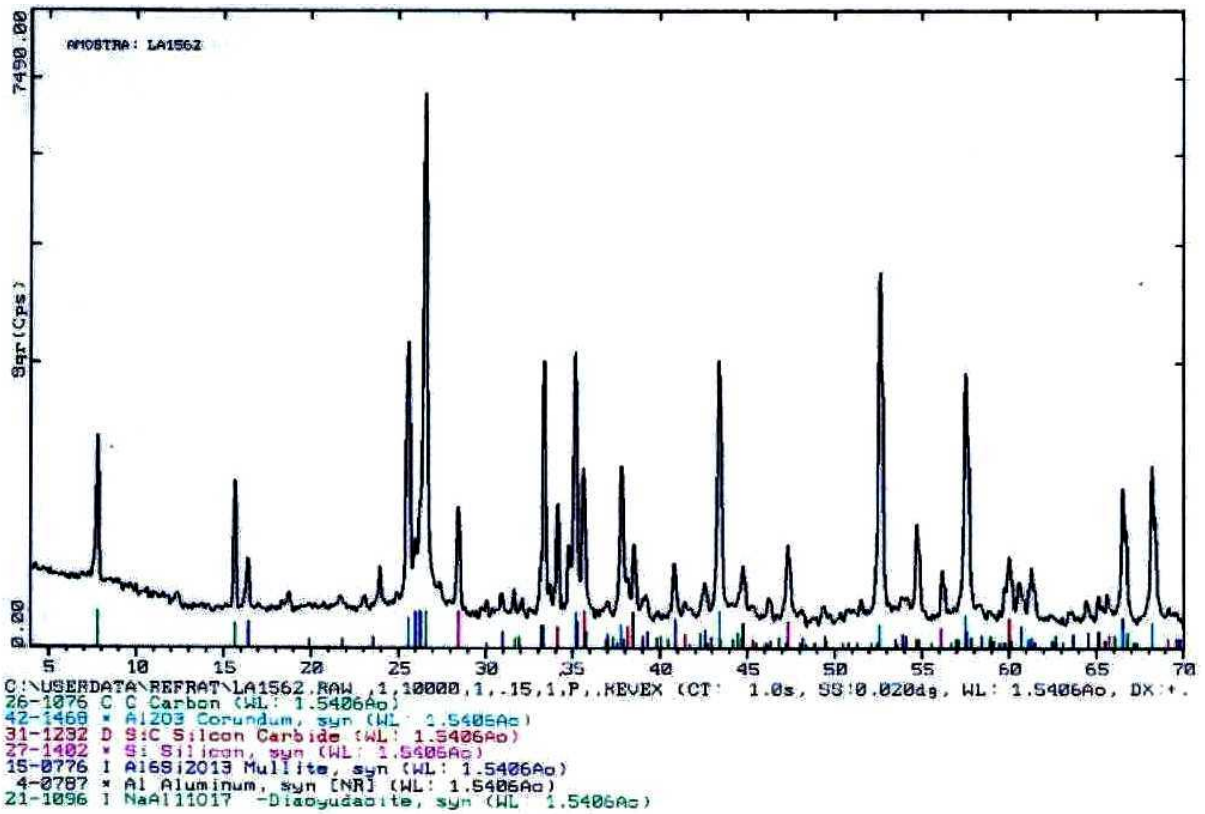


Figura I.13 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-2 sem tratamento térmico.

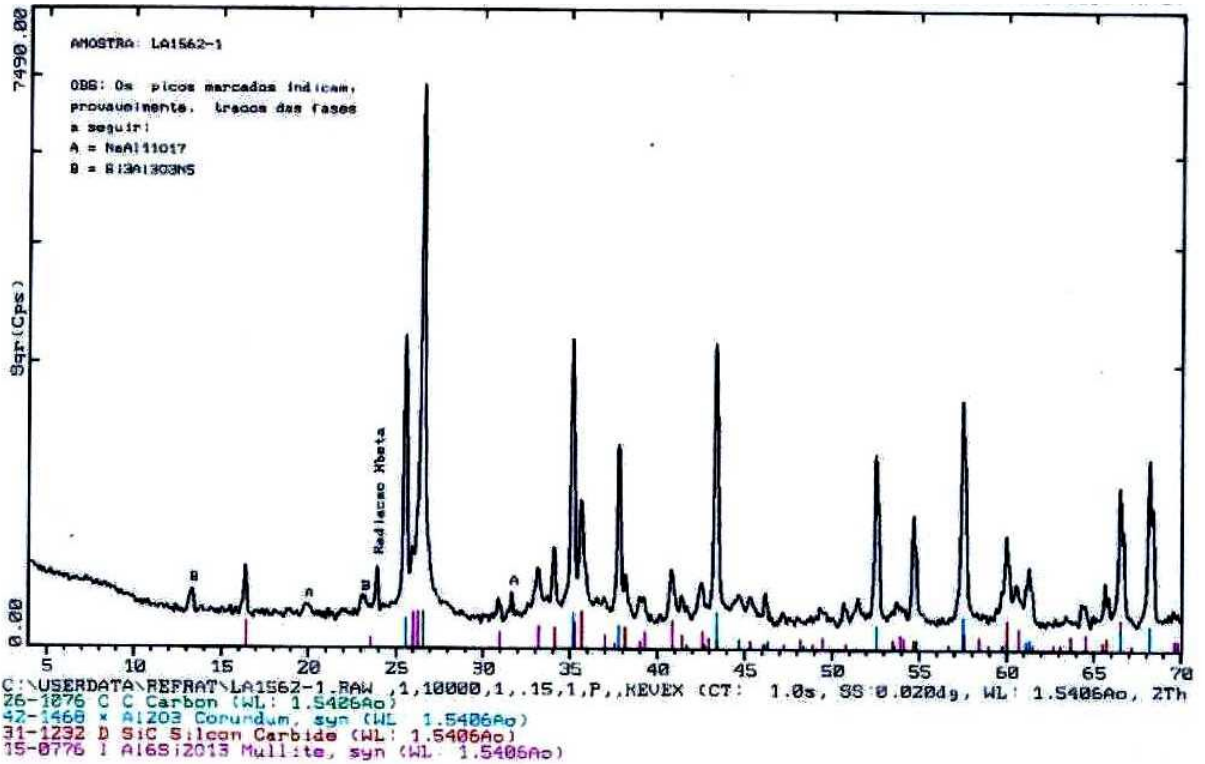


Figura I.14 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

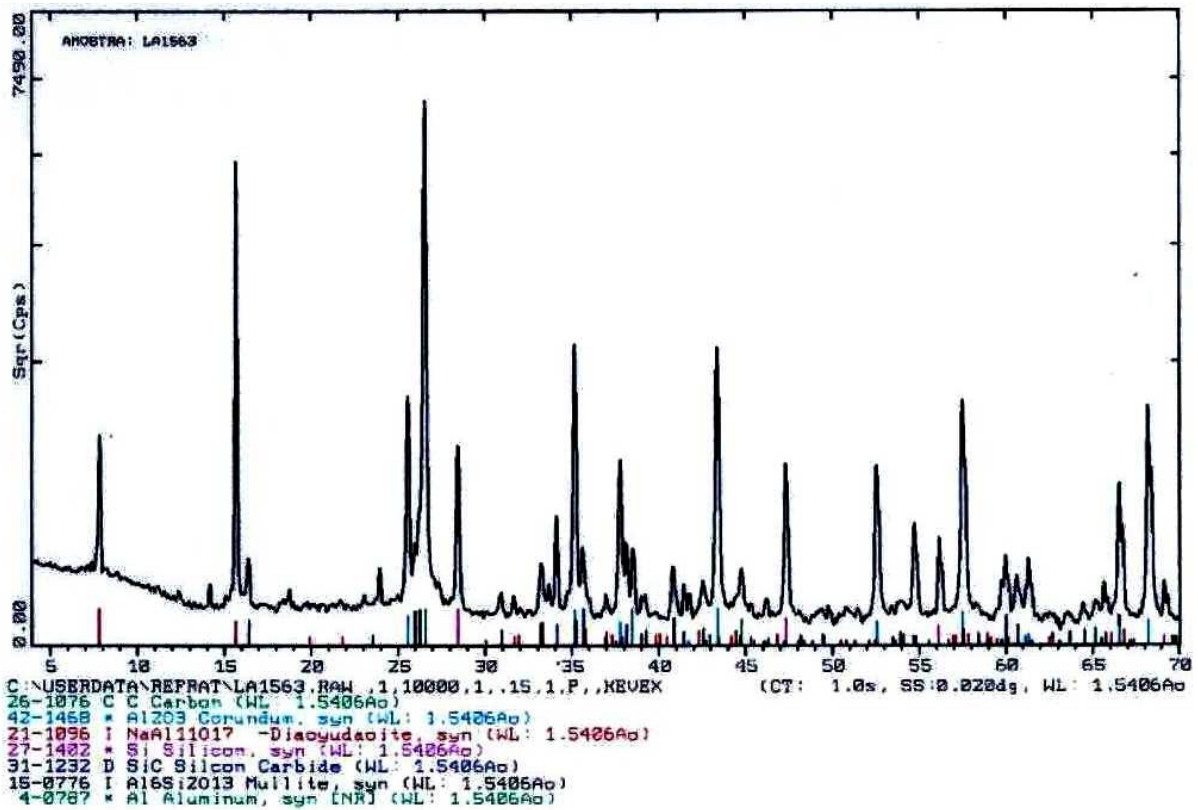


Figura I.15 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-4 sem tratamento térmico.

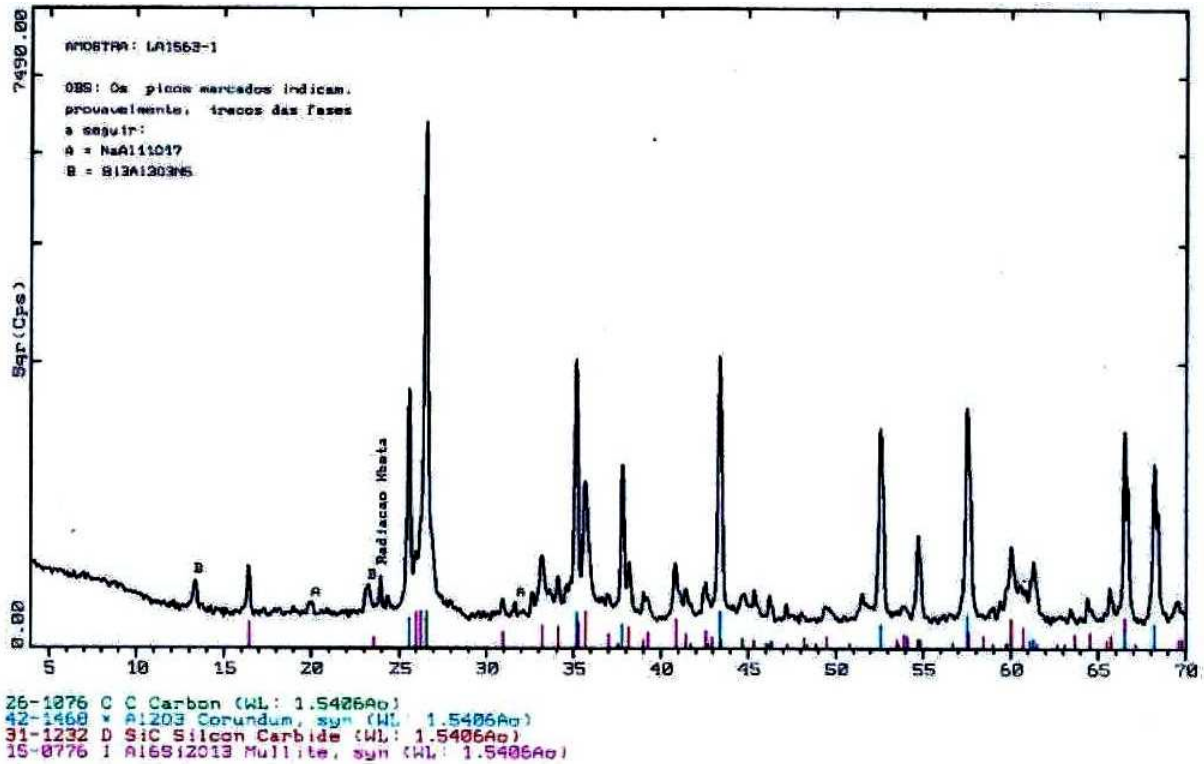


Figura I.16 – Difratoograma de raios-X do tijolo B-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

Anexo II – Fotomicrografias dos refratários estudados.

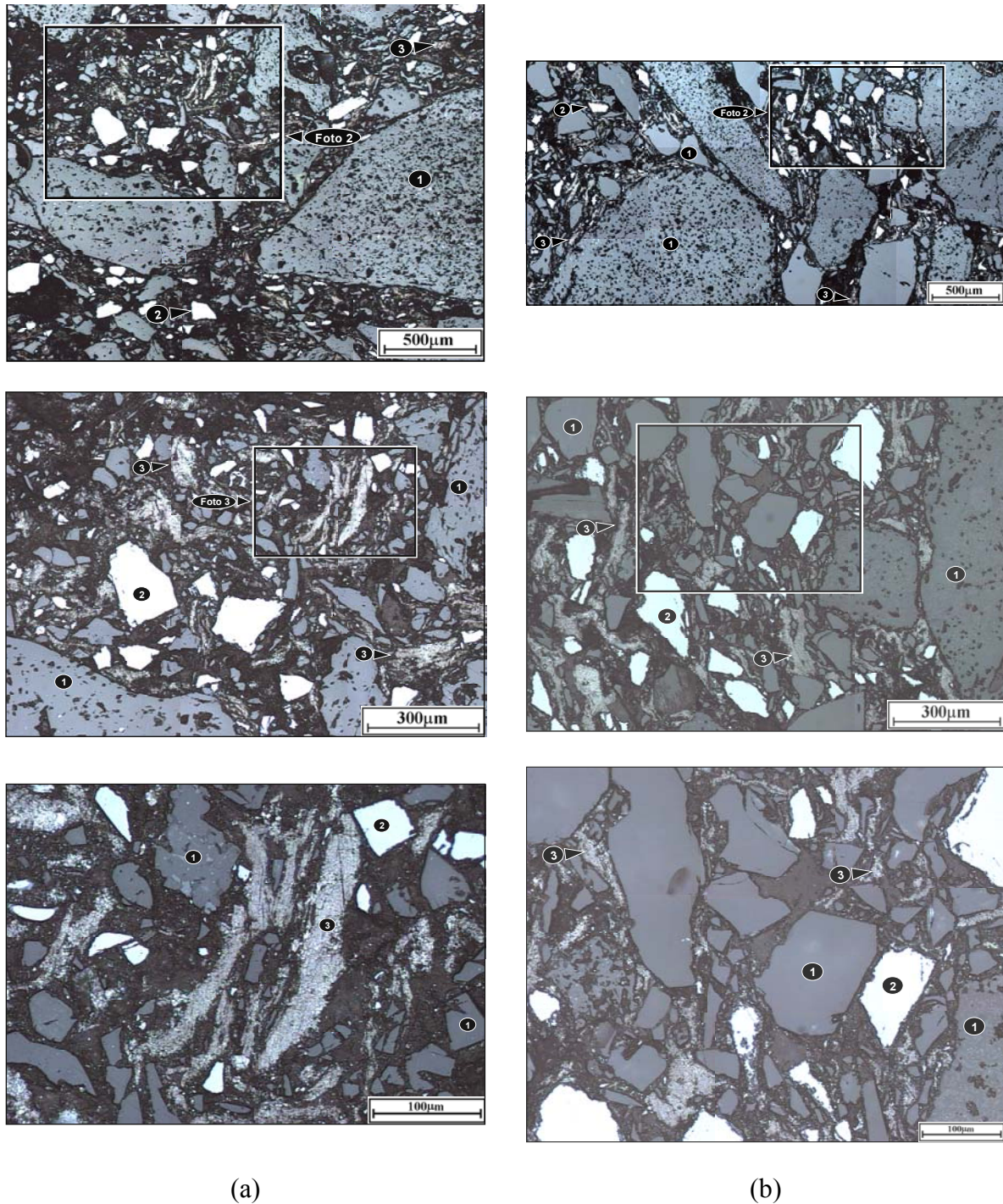


Figura II.1 – Fotomicrografia dos tijolos A-0 (a) e B-0 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1); SiC (2); Grafita (3).

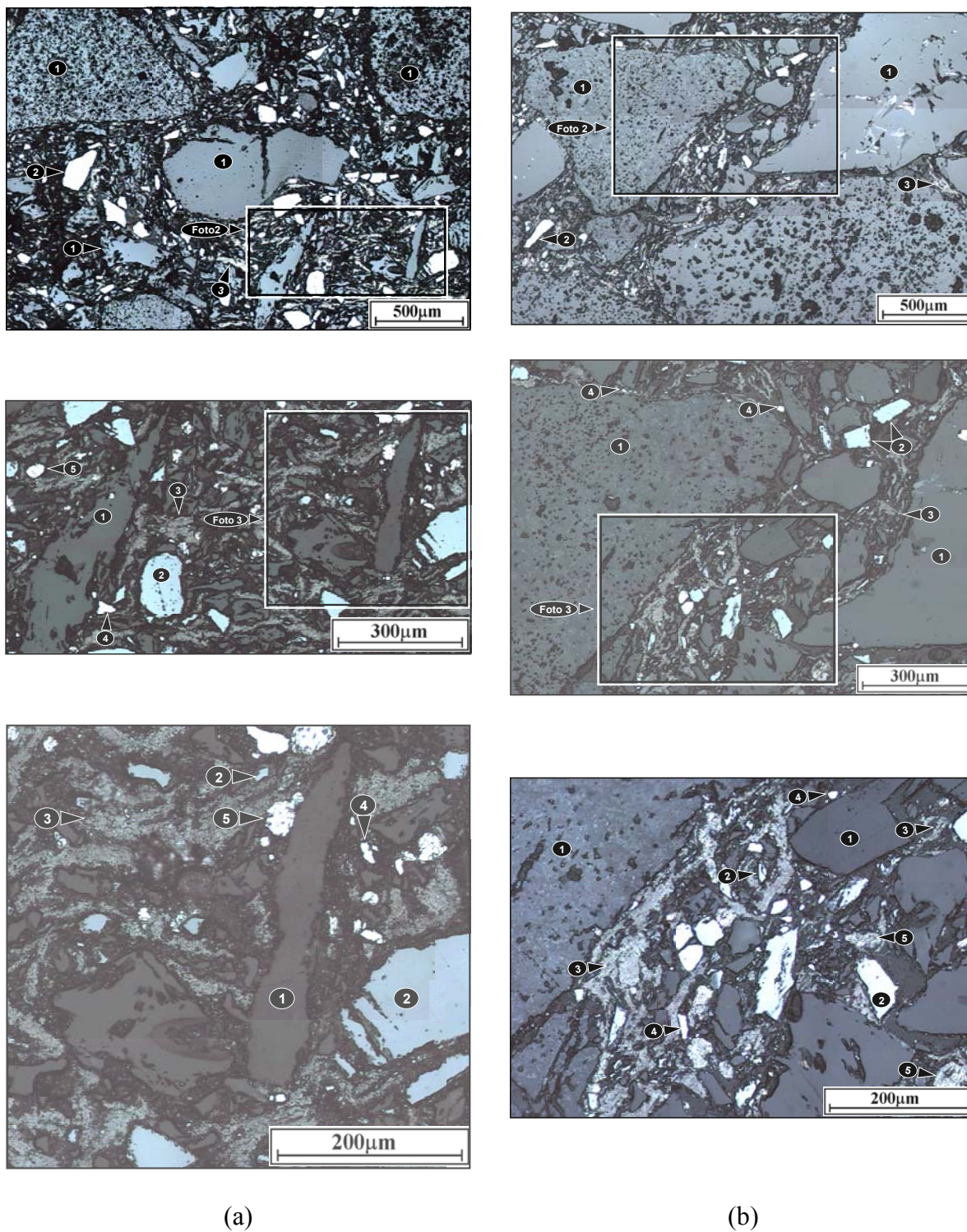
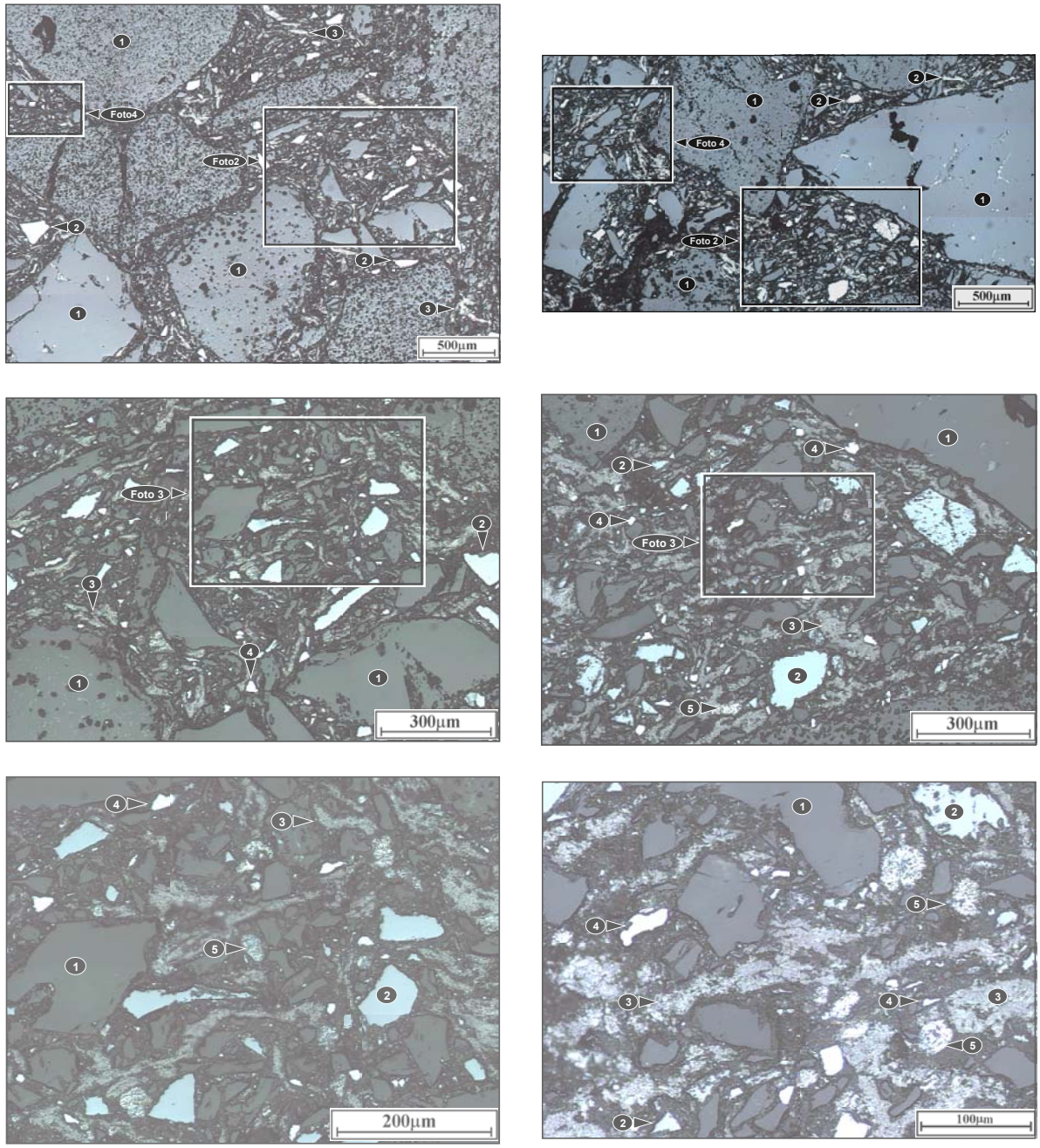


Figura II.2 – Fotomicrografia dos tijolos A-1 (a) e B-1 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Si (4); e Al (5).

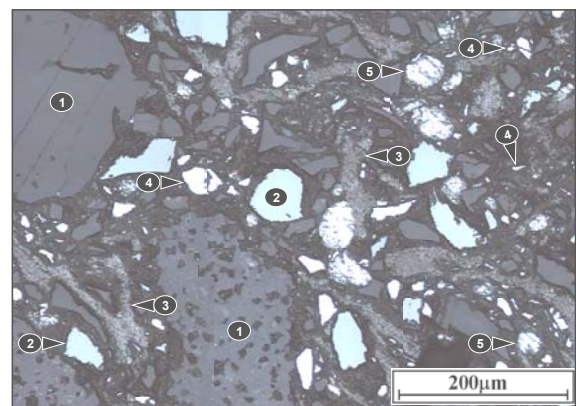
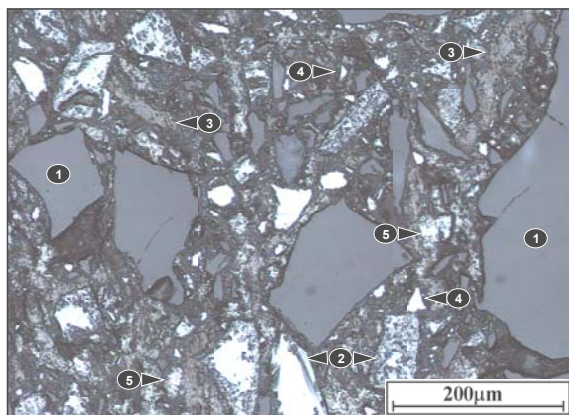
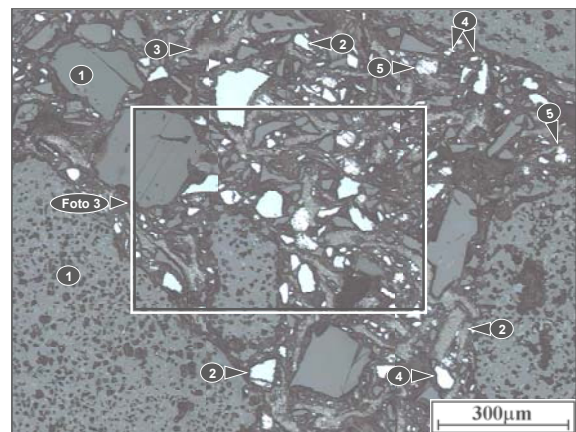
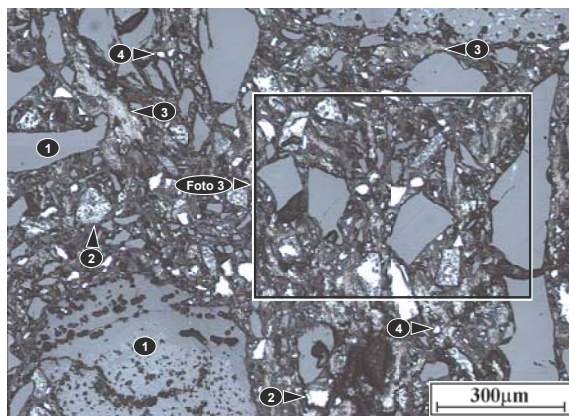
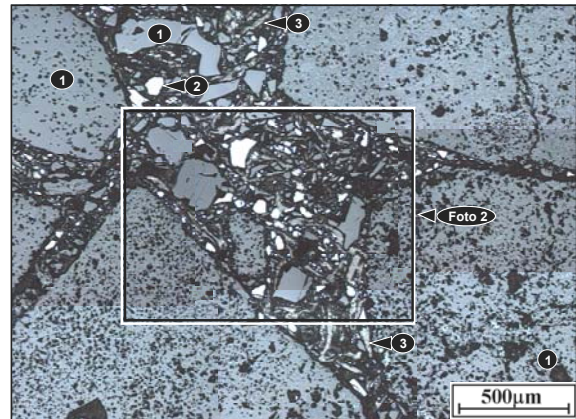
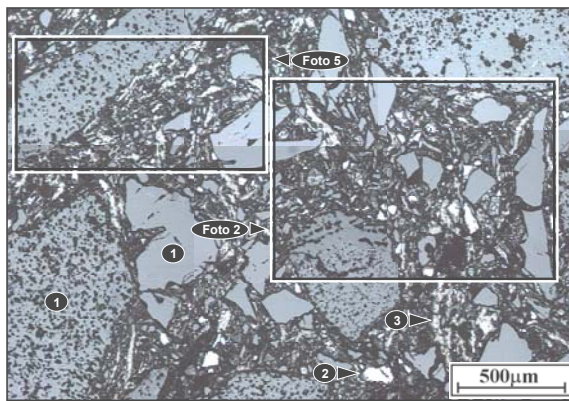


(a)

(b)

Figura II.3 – Fotomicrografia dos tijolos A-2 (a) e B-2 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafito (3); Si (4); e Al (5).





(a)

(b)

Figura II.4 – Fotomicrografia dos tijolos A-4 (a) e B-4 (b) coqueificados a 500°C por 5 horas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); SiC (2); Grafita (3); Si (4); e Al (5).

**Anexo III – Curvas de expansão térmica dos tijolos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC - C para revestimento de carros torpedó.**

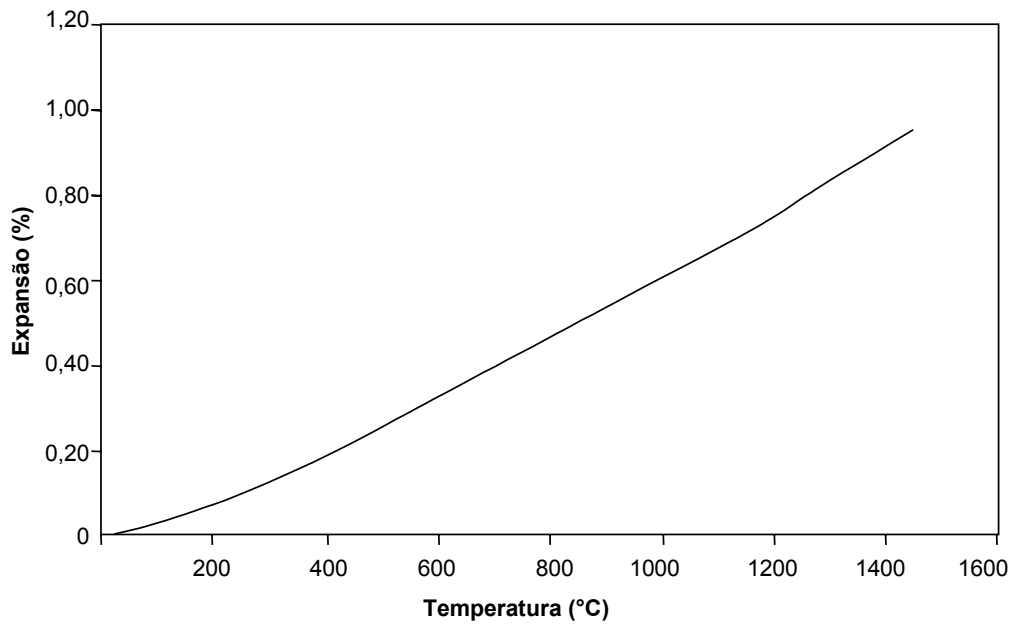


Figura III.1 – Curva de expansão térmica do tijolo A-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

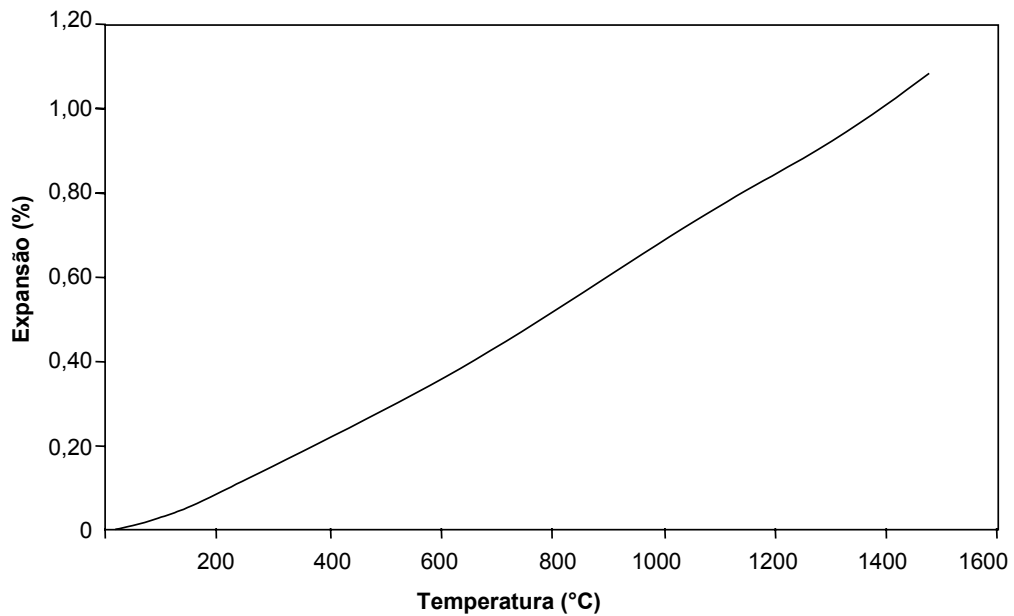


Figura III.2 – Curva de expansão térmica do tijolo A-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

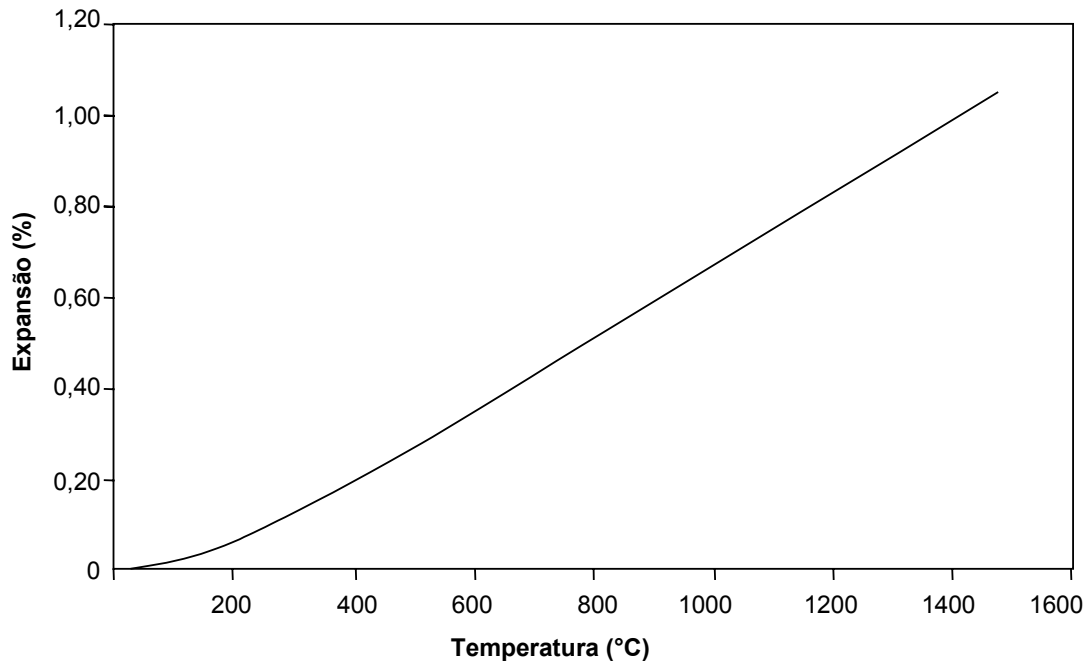


Figura III.3 – Curva de expansão térmica do tijolo A-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

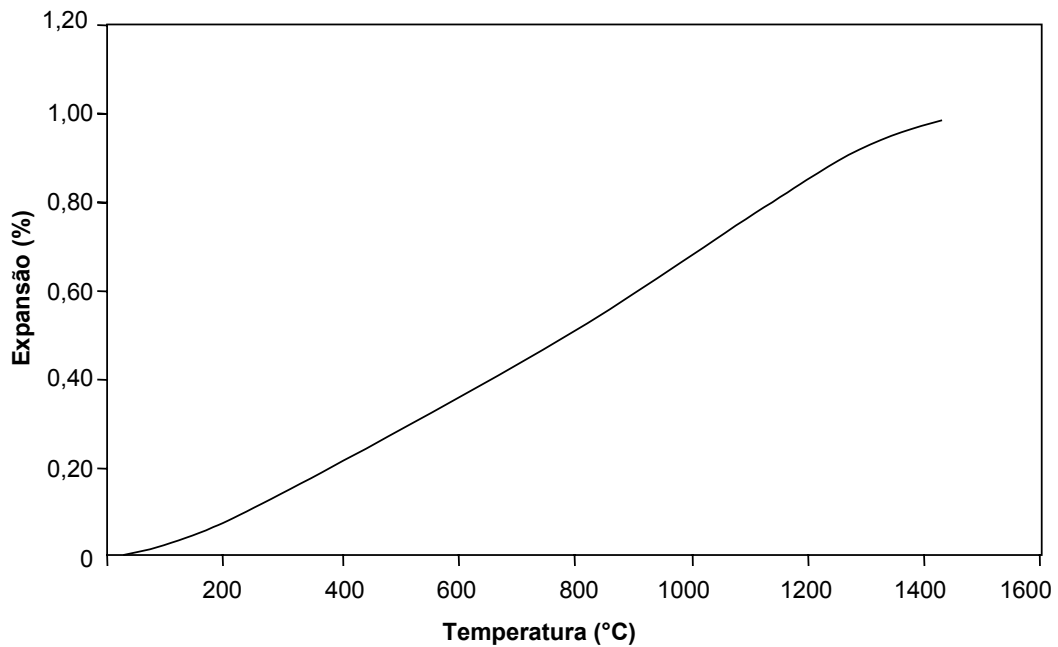


Figura III.4 – Curva de expansão térmica do tijolo A-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

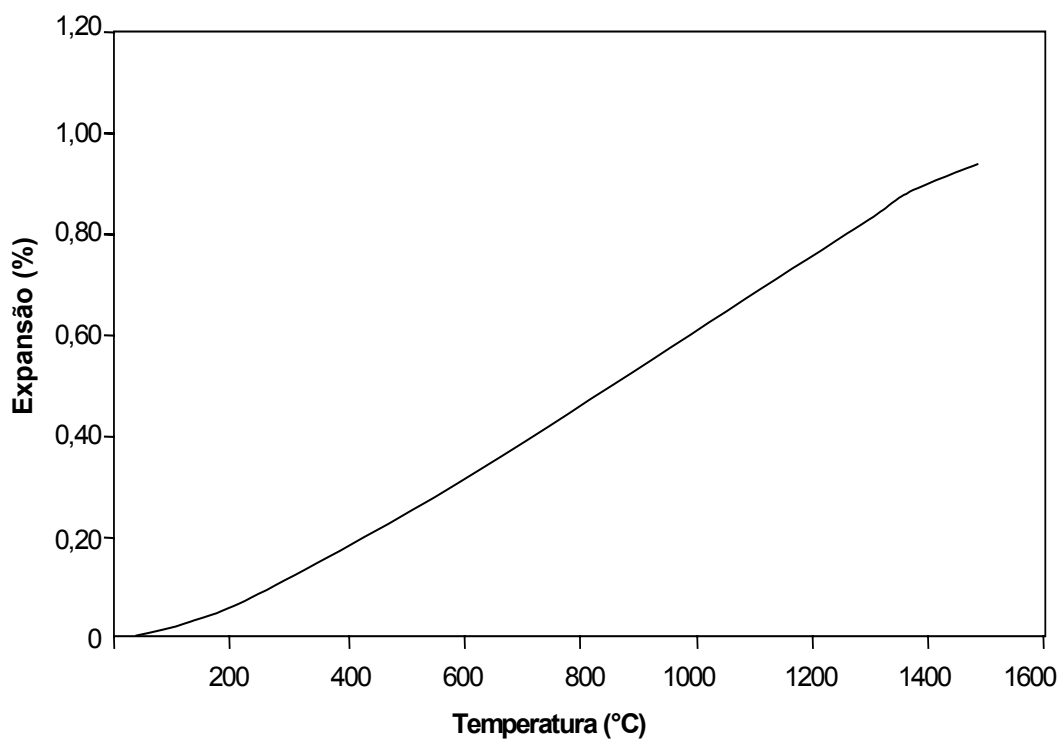


Figura III.5 – Curva de expansão térmica do tijolo B-0 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

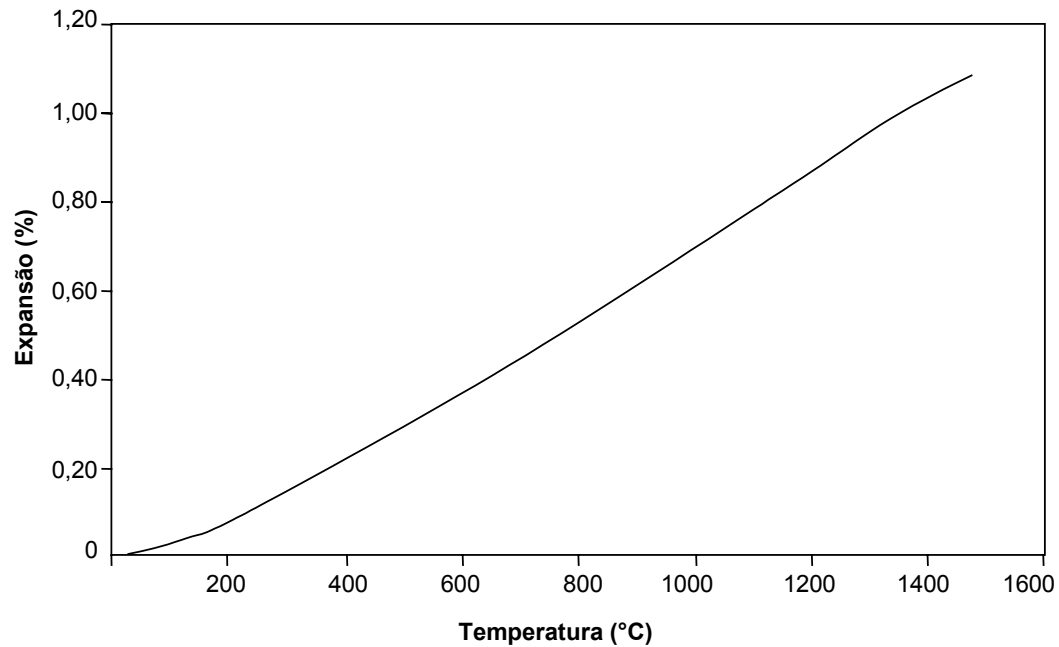


Figura III.6 – Curva de expansão térmica do tijolo B-1 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

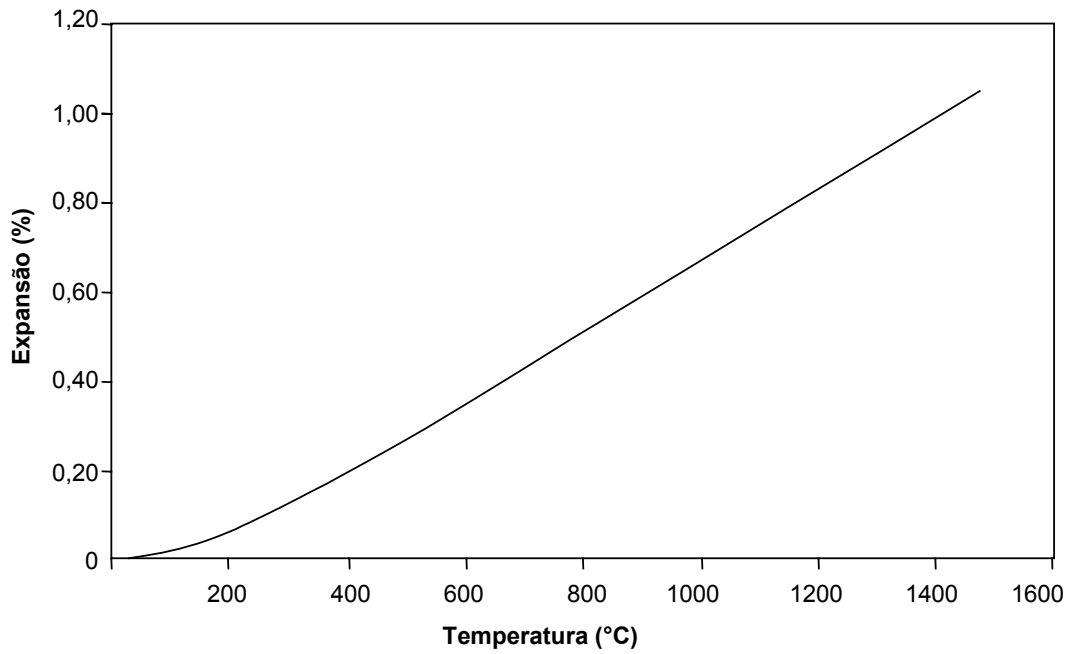


Figura III.7 – Curva de expansão térmica do tijolo B-2 coqueificado a 1400°C por 5 horas.

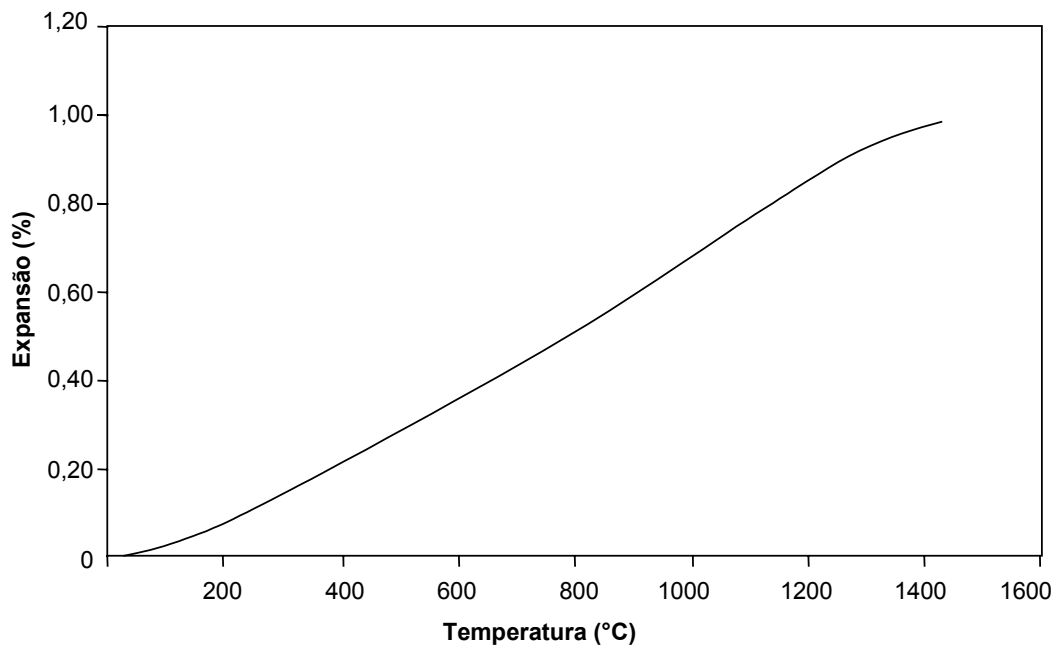


Figura III.8 – Curva de expansão térmica do tijolo B-4 coqueificado a 1400°C por 5 horas.