

CARACTERIZAÇÃO TÉRMOMECAÂNICA DE MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÁRIOS: ESTADO DA ARTE



**Rafael Luiz Galvão
de Oliveira ¹**
Investigador e aluno
de Doutoramento
UC - Coimbra



**João Paulo Correia
Rodrigues**
Professor
UC - Coimbra



João Miguel Pereira
Investigador Pós
Doutorado
UM - Minho

SUMÁRIO

O processamento de diversos produtos adotados na indústria e na construção civil possui etapas que são realizadas em temperaturas elevadas, tais como fundições e os tratamentos térmicos. Para atender tais exigências, é necessário o uso de materiais que suportem temperaturas ainda mais altas. Deste modo, os materiais refratários têm importância fundamental nos processos produtivos de insumos como o ferro, aço, vidro, cerâmicas, cimento e afins. As propriedades físicas e químicas são indicativos do comportamento dos materiais em serviço. Esta comunicação apresenta o estado da arte sobre a caracterização termomecânica das cerâmicas refratárias, bem como os principais procedimentos de caracterização e principais normas aplicáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais refratários; Caracterização termomecânica; Ensaio; Altas temperaturas.

1. INTRODUÇÃO

O processamento de diversos produtos adotados na indústria e na construção civil possui etapas que são realizadas em temperaturas elevadas, tais como fundições e tratamentos térmicos. Para atender tais exigências, é necessário o uso de materiais que suportem temperaturas ainda mais altas. Deste modo, os materiais refratários têm importância fundamental nos processos produtivos de diversos insumos como o ferro, aço, vidro, cerâmicas, cimento e dentre outros.

Para entender o comportamento dos materiais refratários quando sujeitos à altas temperaturas e esforços mecânicos, é necessário o estudo de suas propriedades térmicas, químicas e físicas. Esta comunicação apresenta um resumo das principais características de materiais refratários e dos ensaios necessários para obtê-los. O estado da arte dos estudos para caracterização termomecânica de materiais refratários também é apresentado.

¹ Autor correspondente – Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Civil, Rua Luís Reis Santos, 3030-788 Coimbra, Portugal
email: rafael.oliveira@uc.pt

2. PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

As propriedades físicas e químicas de materiais refratários são indicativos do seu comportamento em serviço. Tais propriedades são fornecidas pelos fabricantes dos produtos, ou podem ser obtidas experimentalmente, e servem como dados de entrada para simulações numéricas. As principais características físicas e químicas necessárias para o estudo dos materiais refratários serão apresentadas. A terminologia deste trabalho está conforme terminologia da ISO 836:2001 – *Terminology for refractories* [1].

2.1 Composição Química

A composição química dos materiais refratários tem grande impacto sobre suas propriedades físicas. Portanto, com uma pequena variação na concentração de alguns componentes, pode-se obter um material com comportamento distinto.

Dentre os ensaios para determinação da composição química de materiais cerâmicos, atenção especial é dada à técnica de análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, preconizado pela EN ISO 12677:2011 – *Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) – Fused cast-bead method* [2]. O ensaio pode ser utilizado para análise quantitativa e qualitativa da composição química de um refratário. Apresenta uma série de vantagens, sendo um método não destrutivo, relativamente rápido e seguro, pois dispensa o uso de produtos químicos. Eventualmente, pode ser substituído por análises laboratoriais mais complexas.

2.2 Propriedades Físicas

A densidade aparente (r_b) é definida pela razão entre a massa seca de um corpo poroso e o seu volume aparente, normalmente expressa em g/cm^3 ou kg/m^3 . A densidade real (r_i) é definida pela razão entre a massa seca de um corpo e seu volume real (volume de material sólido no corpo desconsiderando os vazios aparentes e não aparentes), também expressa em g/cm^3 ou kg/m^3 [1].

A porosidade aparente (π_a) é definida pela razão entre o volume de poros abertos e o volume aparente do corpo, expressa em %. A porosidade real (π_i) é definida pela razão entre o volume total de poros e o volume aparente do corpo. Refratários densos são definidos como aqueles que apresentam porosidade real abaixo de 45%, enquanto os refratários isolantes são definidos como aqueles com porosidade real acima de 45% [1].

A resistência à compressão à frio de um material refratário denso é definida como a máxima carga aplicada (sob condições específicas e em temperatura ambiente) dividida pela área de aplicação da carga, que o refratário resiste antes que a falha ocorra. Usualmente é expressa em N/mm^2 . Também pode-se definir a resistência à compressão de um material refratário em temperaturas elevadas [3].

O módulo de ruptura é definido como a máxima tensão que uma peça prismática pode suportar quando sujeita a flexão em 3 pontos [4]. Esta propriedade indica a resistência do produto à tração ou flexão, e geralmente é expressa em N/mm^2 . O ensaio pode ser realizado a temperatura ambiente ou em altas temperaturas (módulo de ruptura a quente) [5]. A resistência à tração dos materiais refratários também pode ser estimada por meio do *Wedge Splinting Test* [6].

O *Creep* em compressão é definido como a deformação isotérmica de um corpo comprimido em função do tempo [7]. A resistência ao *creep* de um material refratário é sua capacidade de manter estabilidade sob a ação de carregamentos e temperatura.

2.3 Propriedades Térmicas

Como a maioria dos materiais, os refratários sofrem expansão térmica quando aquecidos e contração térmica quando resfriados. Esta propriedade é chamada de expansão térmica reversível, medida pelo coeficiente de expansão térmica. Cada material possui sua curva de expansão térmica e existem curvas disponíveis na literatura para os refratários mais comuns [3].

O ensaio de refratariedade sob carga avalia o comportamento de um material refratário sujeito a um efeito combinado de carregamento, aumento de temperatura e tempo [3]. Durante o teste, é gerado um gráfico que relaciona a deformação térmica do material com o aumento de temperatura.

A resistência ao choque térmico é uma propriedade fundamental para a escolha de materiais refratários, visando a prevenção da fragmentação do mesmo em serviço. Existem diversos ensaios para determinação da resistência ao choque térmico, e somente ensaios similares devem ser utilizados como parâmetro de comparação [3].

A condutividade térmica (λ) é definida como a densidade do fluxo de calor de um corpo dividida pelo gradiente de temperatura, usualmente é expressa em W/K.m [8]. A quantidade de calor fluindo é diretamente proporcional à condutividade térmica do material, à diferença de temperatura entre as faces, à área da parede e ao tempo de exposição, e inversamente proporcional à espessura da parede [3].

3. ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS REFROTÁRIAS

Nesta seção serão apresentados os principais ensaios para determinação das propriedades químicas e físicas dos materiais refratários. As principais normas europeias e internacionais que tratam do assunto são apresentadas.

3.1 Densidade e porosidade

A densidade aparente, a porosidade aparente e porosidade real de materiais refratários densos podem ser obtidas conforme recomendações da norma EN 993-1 - *Methods of test for dense shaped refractory products - Part 1: Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity* [9]. A densidade real de refratários densos pode ser obtida conforme recomendações da norma EN 993-2 - *Methods of test for dense shaped refractory products. Part 2: Determination of true density* [10].

3.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão a frio de materiais refratários densos pode ser obtida conforme recomendações da norma EN 993-5 - *Methods of test for dense shaped refractory products Part 5: Determination of cold crushing strength* [17].

3.3 Módulo de ruptura

O módulo de ruptura de um refratário denso em temperatura ambiente pode ser obtido conforme recomendações da norma EN 993-6 - *Methods of test for dense shaped refractory products - Part 6: Determination of modulus of rupture at ambient temperature* [4]. Neste ensaio, o provete é sujeito à flexão em 3 pontos, sendo dois pontos para apoio e o terceiro para aplicação de carga. A carga é aumentada continuamente até a falha e a máxima tensão atuante é calculada com base nas formulações clássicas de mecânica dos materiais.

O módulo de ruptura de um refratário denso em altas temperaturas pode ser obtido conforme recomendações da norma EN 993-7 *Methods of test for dense shaped refractory products - Part 7: Determination of modulus of rupture at elevated temperatures* [5]. Neste ensaio, o provete prismático com dimensões conhecidas é aquecido até a temperatura desejada, mantém-se a temperatura até o equilíbrio térmico do provete, então o carregamento é aplicado até a ruptura.

3.4 Resistência a abrasão

A resistência à abrasão de materiais refratários em temperatura ambiente pode ser obtida conforme recomendações da ISO 16282:2007 - *Methods of test for dense shaped refractory products - Determination of resistance to abrasion at ambient temperature* [11]. O método de ensaio, avalia o volume de material removido de uma superfície plana do material a ser jateada com 1000 g de carboneto de silício, à 450 kPa por meio de um sistema de ar comprimido devidamente direcionado por um bocal. Em temperaturas elevadas, o ensaio é preconizado pela norma ISO 16349:2015 - *Refractory materials - Determination of abrasion resistance at elevated temperature* [12], com procedimento similar ao realizado em temperatura ambiente.

3.5 Creep em compressão

A resistência ao creep em compressão de um material refratário pode ser obtida com base na EN 993-9:2000 - *Methods of testing dense shaped refractory products - Part 9: Determination of creep in compression* [7]. No ensaio, um provete é submetido a uma carga constante e aquecido até determinada temperatura. As deformações são registradas e sua variação é avaliada em função do tempo.

A Figura 1 apresenta as curvas típicas dos ensaios de creep, as três fases do creep são identificadas. A primeira fase do creep é caracterizada por uma taxa de deformação negativa, a curva de deformação vs tempo concavidade para baixo. Na segunda fase, observa-se uma evolução linear da deformação, resultado de uma taxa de deformação constante. Na terceira fase, a taxa de deformação é positiva, portanto são observadas as deformações.

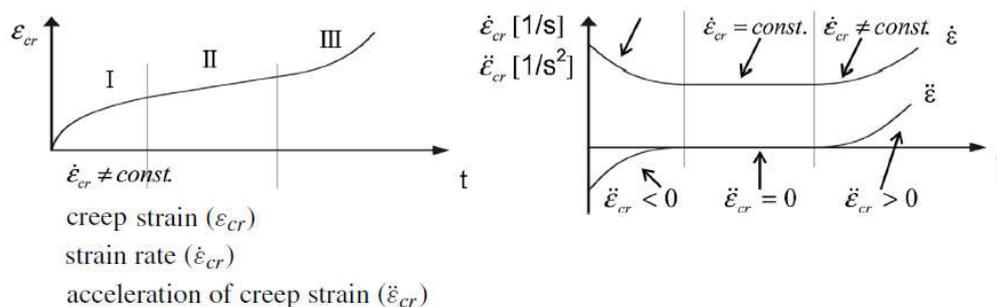


Figura 1: Curvas de creep. (I) creep primário, (II) creep secundário, (III) creep terciário [Fonte: Jin *et al.* (2014) [21]]

3.6 Expansão térmica

A expansão térmica de um material refratário pode ser obtida conforme preconizado pela norma EN 993-19:2004 - *Methods of test for dense shaped refractory products - Part 19: Determination of thermal expansion by a differential method* [13]. No ensaio, uma peça cilíndrica sujeita a uma carga de compressão é aquecida sob uma taxa constante. São registradas as alterações na altura do provete e na temperatura. Então é definida a expansão térmica do material como o aumento percentual da altura do provete em função da temperatura.

3.7 Variação linear permanente

A variação linear permanente no comprimento de um material refratário é causada pela transformação de fases que ocorrem em altas temperaturas e pode ser obtida conforme preconizado pela norma EN 993-10:2000 *Methods of test for dense shaped refractory products - Part 10: Determination of permanent change in dimensions on heating* [14].

3.8 Refratariedade sob carga

O teste de refratariedade sob carga é preconizado pela norma ISO 1893:2007 - *Refractory products — Determination of refractoriness under load — Differential method with rising temperature* [15]. O teste tem o objetivo de mensurar a deformação do material refratário quando sujeito a carga constante e progressão de temperatura. O ensaio é realizado até uma temperatura máxima de 1700°C.

3.9 Resistência ao choque térmico

A resistência ao choque térmico de materiais refratários pode ser estimada com base na norma *DIN 51068 - Testing of ceramic raw and basic materials - Determination of resistance to thermal shock - Water quenching method for refractory bricks* [16]. No ensaio, provetes prismáticos de 5 x 5 x 8 cm são testados em ciclos de: i) aquecimento a 1204°C (2200°F) por dez minutos; ii) colocados em água por dois minutos, e iii) mantidos a temperatura ambiente por oito minutos. Os ciclos são repetidos até que o provete se rompa ou atinja o total de 40 ciclos.

3.10 Condutividade térmica

O ensaio de condutividade térmica é preconizado pela norma *EN 821-2:1997 - Advanced technical ceramics. Monolithic ceramics. Thermo-physical properties. Determination of thermal diffusivity by the laser flash (or heat pulse) method* ou pela *ISO 8894-1:2010 - Refractory materials — Determination of thermal conductivity* [8]. O teste usualmente é realizado em diversas faixas de temperatura. Durante o ensaio, um laser é emitido sobre uma face do material ensaiado, que possui forma de disco. Na outra face é instalado um termopar para medição da temperatura.

4. ESTADO DA ARTE

4.1 Estudos sobre a mecânica da fratura

Harmuth *et al.* (1996) [17] usaram o *Wedge Splitting Test* para estudar o comportamento não linear da fratura de cerâmicas refratárias. Os autores realizaram experimentos em seis tipos de blocos, incluindo blocos de magnésia queimada, bauxita queimada e blocos contendo carbono. Eles concluíram que a redução nas ligações cerâmicas entre o grão e a matriz, bem como a existência de microfissuras na interface dos grãos, reduzia a energia específica de fratura e aumentava os efeitos não lineares nas ligações entre os grãos.

Tschegg *et al.* (2009) [6] avaliaram as propriedades de mecânica da fratura de materiais refratários com diferentes fragilidades usando o *Wedge Splitting Test* em situações de carregamento uniaxial e biaxial. Os autores usaram um material frágil, um material com baixa fragilidade, um material com fragilidade reduzida e um concreto nos experimentos. Foram determinados a tensão de ruptura do material, a energia específica de fratura e o comprimento característico de fratura para estes materiais. Os autores observaram que a energia específica de fratura é quase a mesma para todos os materiais em situações de carregamento uniaxial. Entretanto, para testes

biaxiais, os valores reduzem aproximadamente 70% para os materiais com fragilidade reduzida e aproximadamente 40% para os materiais frágeis, quando comparados aos valores uniaxiais.

4.2 Caracterização termomecânica

Musante *et al.* (2012) [18] estudaram o comportamento termomecânico em altas temperaturas blocos de MgO-C com ligações cerâmicas e ligações a base de piche, contendo aditivos metálicos, e em atmosfera não oxidantes (N_2). Os autores realizaram testes de compressão e plotaram curvas tensão-deformação em temperatura ambiente, 600°C, 1000 °C e 1400 °C. Foram calculados a resistência à compressão, a deformação de ruptura e o módulo de elasticidade secante. Os autores concluíram que refratários com ligações cerâmicas apresentam maior resistência à compressão e maior módulo de elasticidade em todas as temperaturas. Até a temperatura de 1000 °C, o comportamento mecânico era controlado pelo tipo de ligante e pela porosidade. A partir de 1400 °C, a principal diferença entre os refratários com ligações cerâmicas e ligações a base de piche foi causada pela reação do produto com os aditivos metálicos.

Ceylantekin *et al.* (2012) [19] estudaram a influência da concentração de $ZrSiO_4$ em refratários MgO-espinel. A densidade, a resistência mecânica, o módulo de elasticidade, a energia de fratura e comprimento de fratura foram avaliados. Os autores examinaram as variações na microestrutura e na superfície de fratura, a formação de novas fases foi identificada dependendo da quantidade do aditivo. Os autores concluíram que as propriedades mecânicas do refratário aumentam a medida que a concentração de $ZrSiO_4$ adicionado aumenta.

Zhu *et al.* (2013) [20] avaliaram o efeito das ligações cerâmicas nas propriedades termomecânicas de refratários de Al_2O_3 -C. Os autores concluíram que a presença de níquel com dimensões nanométricas, que age como catalizador, promove a difusão de Al e O nos cristais de Si_3N_4 e contribui para a geração de β -Sialon planos. O módulo de ruptura a quente e o módulo de ruptura residual a frio aumentam em 20 MPa e 10 MPa, respetivamente. Os autores ressaltaram que a presença de β -Sialon planos aumentam significativamente a resistência a quente e a resistência à choques térmicos de refratários de Al_2O_3 -C.

Nath e Tripathi (2014) [21] avaliaram o efeito da presença de TiO_2 no comportamento termomecânico de refratários densos contendo equivalente quantidades molares de Al_2O_3 e Cr_2O_3 . Os provetes continham entre 0% e 3% de TiO_2 . Os autores observaram que as amostras contendo 1% de TiO_2 apresentaram o maior módulo de ruptura em temperatura ambiente e em temperatura elevada. A resistência aos choques térmicos também foi avaliada, os autores observaram que a resistência à flexão residual das amostras contendo 1% de TiO_2 após o decimo-segundo choque térmico foi significativamente maior do que as amostras sem a presença de TiO_2 .

Munõz e Martinez (2015) [22] estudaram o comportamento termomecânico de três tipos blocos refratários de Al_2O_3 -MgO-C em atmosfera não oxidante (N_2). Os autores avaliaram a performance termomecânica por meio de curvas de tensão-deformação em temperaturas que variavam da temperatura ambiente até 1260 °C. Com base nas curvas, foram determinados o módulo de elasticidade secante, a resistência mecânica e a deformação de fratura. Os autores ressaltaram que a porosidade, a perda de grafite e a formação de novas fases controlam o comportamento termomecânico de tais materiais. Entretanto, tal contribuição depende da temperatura e da característica dos materiais.

Zhu *et al.* (2017) [23] avaliaram a influência da adição de grafite granular nas propriedades mecânicas e termomecânicas de refratários de MgO-C. Os autores utilizaram o *Wedge Splitting Test* e análises de fractografia da microestrutura. Os resultados dos testes mostraram que o aumento na concentração de carbono adicionado resultava no aumento do comportamento não-linear, redução na resistência à tração, aumento na energia de fratura, aumento do comprimento específico de fratura e aumento na resistência aos choques térmicos.

4.3 Creep de refratários

O entendimento do comportamento de creep de materiais refratários e a definição dos parâmetros de creep são importantes para modelagem termomecânica. De acordo com Jin *et al.* (2014) [24] a tensão de 0,2 MPa

preconizada pela EN 993-9 não representa o comportamento em serviço dos refratários, que trabalham com maiores níveis de carregamento em casos práticos. Para identificar os parâmetros das curvas de creep de materiais refratários com maiores níveis de carregamento, Jin *et al.* (2014) [24] desenvolveram um equipamento para ensaios de creep com níveis de compressão de até 20 MPa. O procedimento desenvolvido pelos autores permite ensaios de caracterização ao creep de refratários conformados e não conformados sujeitos a carregamentos elevados.

5. CONCLUSÕES

A aplicação de refratários na indústria de aço, cimento, vidro e em usinas de geração de energia tem importância vital no processo produtivo. Os materiais são utilizados para fins de isolamento térmico e proteção de estruturas e equipamentos. Para a determinação do refratário ideal para cada situação é necessário o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos materiais disponíveis.

Nesta comunicação foram apresentadas as principais propriedades físicas e térmicas para o estudo de materiais refratários, tais como densidade aparente, porosidade aparente, resistência à compressão a frio, módulo de ruptura, módulo de ruptura a quente, módulo de deformação, resistência à abrasão, expansão térmica, variação linear permanente, refratariedade sob carga, resistência ao choque térmico e condutividade térmica. Os principais ensaios usados para determinação destas propriedades foram apresentados preconizados por meio de normas europeias e internacionais. Também foi apresentado o estado da arte sobre as principais pesquisas realizadas no campo da caracterização termomecânica de cerâmicas refratárias.

AGRADECIMENTOS

Acknowledgments: this work was supported by the funding scheme of the European Commission, Marie Skłodowska-Curie Actions Innovative Training Networks in the frame of the project ATHOR - Advanced Thermo-mechanical multiscale modelling of Refractory linings 764987 Grant.

REFERÊNCIAS

- [1] ISO 836, "Terminology for refractories," 2001.
- [2] ISO 12677, "Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast-bead method," 2011.
- [3] Walker, H. "*Handbook of Refractory Practice*". 331 p., 2005. .
- [4] EN 993-6, "Methods of test for dense shaped refractory products - Part 6: Determination of modulus of rupture at ambient temperature," 1995.
- [5] EN 993-7, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of modulus of rupture at elevated temperatures," 2000.
- [6] E. K. Tschegg, K. T. Fendt, C. Manhart, and H. Harmuth, "Uniaxial and biaxial fracture behaviour of refractory materials," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 76, no. 14, pp. 2249–2259, 2009.
- [7] EN 993-9, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of creep in compression," 2000.
- [8] ISO 8894-1, "Refractory materials — Determination of thermal conductivity — Part 1: Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer)," 1991.
- [9] EN 993-1, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity," 1995.
- [10] EN 993-2, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of true density," 1995.
- [11] ISO 16282, "Methods of test for dense shaped refractory products — Determination of resistance to abrasion at ambient temperature," 2007.

- [12] ISO 16349, "Refractory materials - Determination of abrasion resistance at elevated temperature," 2015.
- [13] EN 993-19, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of thermal expansion by a differential method," no. May, 2004.
- [14] EN 993-10, "Methods of test for dense shaped refractory products. Determination of permanent change in dimensions on heating." 1998.
- [15] ISO 1893, "Refractory products — Determination of refractoriness under load — Differential method with rising temperature," 2007.
- [16] DIN 51068, "Testing of ceramic raw and basic materials - Determination of resistance to thermal shock - Water quenching method for refractory bricks," 2008.
- [17] "H. Harmuth, K. Rieder, M. Krobath, and E. Tschegg, 'Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials', *Mat. Sci. and Engineering*, vol. A214, pp. 53-61, 1996," pp. 53-61.
- [18] L. Musante, L. F. Martorello, P. G. Galliano, A. L. Cavalieri, and A. G. Tomba Martinez, "Mechanical behaviour of MgO-C refractory bricks evaluated by stress-strain curves," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 4035-4047, 2012.
- [19] R. Ceylantekin and C. Aksel, "The comparison of mechanical behavior of MgO-MgAl₂O₄ with MgO-ZrO₂ and MgO-MgAl₂O₄-ZrSiO₄ composite refractories," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1409-1416, 2012.
- [20] B. Zhu, Y. Zhu, X. Li, and F. Zhao, "Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 6069-6076, 2013.
- [21] M. Nath and H. S. Tripathi, "Thermo-mechanical behavior of Al₂O₃-Cr₂O₃ refractories: Effect of TiO₂," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 3109-3115, 2015.
- [22] V. Muñoz and A. G. Tomba Martinez, "Thermomechanical behaviour of Al₂O₃-MgO-C refractories under non-oxidizing atmosphere," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 3438-3448, 2015.
- [23] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, and Z. Xie, "Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 9, pp. 7177-7183, 2017.
- [24] S. Jin, H. Harmuth, and D. Gruber, "Compressive creep testing of refractories at elevated loads-Device, material law and evaluation techniques," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 4037-4042, 2014.