

Avaliação do Desempenho Mecânico a Alta Temperatura de Composições Refratárias com Alto Teor de Alumina

**A. Rendtel, H. Hübner¹, C. Pagliosa Neto,
R.T.T. Noronha e U. Mattos²**

¹ *Technische Universität Hamburg-Harburg, Depto. de Física dos Materiais,
21071 Hamburg, Alemanha*

² *Cerâmica Saffran SA, Rua Pará de Minas 631, 32560-020 Betim - MG*

Resumo: A busca contínua por melhoria na relação custo/benefício dos materiais refratários, através do uso e substituições de matérias-primas alternativas, mudanças nos processos industriais e adequação das propriedades às condições de serviço, são fatores presentes na indústria de refratários. Avaliou-se o desempenho termo-mecânico de refratários com alto teor de alumina empregados em fornos de pelletização. A análise da introdução das matérias-primas alternativas relativas às propriedades físicas, químicas e mecânicas mostrou uma razoável equivalência de comportamento, enquanto nos testes de resistência ao ataque de escória mostrou-se alguma melhoria. Contudo, foram os testes não convencionais, tais como refratariedade sob carga, fluência a 1500 °C e ciclagem térmica sob carga constante entre 1250 e 1450 °C que evidenciaram diferenças significativas. Desta forma, concluiu-se que os fenômenos mecânicos a altas temperaturas possibilitam uma melhor previsibilidade no desempenho dos materiais, devendo ser uma etapa complementar aos parâmetros usuais de caracterização para adequação das composições refratárias ao uso.

Palavras-chave: *refratários, fluência, ciclagem térmica*

Introdução

O processamento dos minerais industriais, sejam estes naturais ou sintéticos, está sujeito a variações tanto na sua composição mineralógica como na granulometria, refletida na curva de distribuição granulométrica. O processamento em altas temperaturas (queima) das formulações dos materiais refratários sofrem variações significativas na estabilização das fases e microestruturas finais¹. A compactação dos materiais (prensagem, socagem, vibração etc), anterior à queima, é uma outra fonte de introdução de variação na estrutura do material. Em suma, os produtos refratários carregam diversas variáveis em função da maneira pela qual as suas propriedades ou características foram desenvolvidas ao longo das etapas de processamento ocorridas¹. Essas fontes englobam questões, tais como dimensional, empeno, densidade, porosidade, resistência mecânica e outras propriedades.

O refratário submetido ao uso tende a obedecer a lei do elo mais fraco, isto é, a falha dar-se-á pela propriedade que, diante da situação encontrada, não for suficientemente capaz de suportar a solitação. Como os refratários são empregados em muitas situações de operações distintas, o seu desempenho depara-se com exigências também distintas. Entre essas, encontram-se a resistência à corrosão e a resistência à deformação a quente e aos ciclos de variação de temperatura.

O conhecimento do comportamento mecânico a altas temperaturas é um pré-requisito importante para a avaliação do desempenho dos materiais refratários em serviço, e a necessidade de estudos da fluência foi destacada repetidamente^{1,2}. Recentes estudos de fluência em refratários de diversas composições visaram esclarecer os mecanismos responsáveis pela deformação a altas temperaturas^{3,4}.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento a quente de duas composições refratárias da classe 90% de Al₂O₃, empregadas na construção de câmaras de combustão de fornos de pelotização e sinterização de minérios de ferro. Testes tradicionais de caracterização, tais como medidas de porosidade, resistência à compressão, ensaios de corrosão estática e dinâmica, entre outros, não foram suficientes para diferenciar as composições. Somente após a realização dos ensaios específicos de refratariedade sob carga, fluência a 1500 °C e, principalmente, ciclagem térmica sob carga constante entre as temperaturas de 1250 °C e 1450 °C é que puderam evidenciar as diferenças de comportamento entre as alterações propostas e fornecer os elementos necessários à definição de qual formulação aplicar no cliente.

Materiais e Métodos de Análise

Os materiais utilizados neste estudo são refratários da classe 90% de Al₂O₃, conformados pelo processo de soagem e sinterizados em temperatura superior a 1450 °C. A composição utilizada, bem como a análise química típica são encontradas nas Tabelas 1 e 2.

A resistência a compressão foi medida em cilindros com dimensões de 50 x 50 mm, enquanto a resistência a flexão foi determinada em corpos de dimensões de 229 x 114 x 62 mm submetidas a flexão em 3 pontos. Adicionalmente à caracterização física, as formulações foram sub-

metidas ao ensaio de resistência ao ataque de escorificação estática e dinâmica, sendo o ataque estático segundo a norma ABNT NBR 9641 na temperatura de 1450 °C. Para o ensaio dinâmico, utilizou-se um equipamento projetado para a temperatura de 1600 °C com rotação de 33 rpm e inclinação de 30°. A escória utilizada foi do tipo Ferro-Gusa para ambos os ensaios.

Testes de refratariedade sob carga (*refractoriness-under-load*, RUL) foram realizados segundo a norma DIN 51053, páginas 1 e 2. Neste tipo de teste, um corpo de prova prismático é carregado dentro de um forno com uma carga constante, que corresponde a uma tensão de compressão de 0,2 MPa, e a temperatura crescente com uma taxa constante de 300 °C/h até atingir a temperatura máxima de 1500 °C, com registro contínuo da deformação. Caso a deformação seja pouca na temperatura final, o teste é continuado a 1500 °C por um período de mais 24 h. Assim, a segunda parte do teste RUL torna-se um teste de fluência conduzido sob condições de tensão e temperatura constantes.

Com a finalidade de simular as flutuações de temperatura, características da operação do forno de pelotização, ensaios de ciclagem térmica foram realizados, nos quais as amostras foram submetidas a 15 ciclos de temperatura, cada um constituído por um semi-ciclo de 1 h a 1250 °C e um de 1 h a 1450 °C, dando uma duração total do ensaio de 30 h. A variação da temperatura com o tempo seguiu uma curva de forma retangular, como indicada esquematicamente na Fig. 2. A tensão de compressão foi mantida constante no nível de 0,2 MPa, e a deformação foi registrada continuamente. A avaliação do teste de ciclagem deu a chamada “curva de fluência” do material, ou seja, a deformação compressiva em função do tempo. Em ambos os testes de RUL e de ciclagem térmica foram empregados corpos de prova de forma retangular com dimensões de 37 x 37 x 48 mm, observando assim o regulamento da norma ASTM C832-89, que exige uma seção reta de 1,5 x 1,5 pol.

Resultados e Discussão

As propriedades físicas, após queima, apresentadas pelas composições LC 41 N e LC 41 E estão descritas na Tabela 3, e os resultados dos testes de escorificação na Tabela 4. Como pode-se observar nos dados mostrados nas duas tabelas, a formulação experimental LC 41 E mostrou propriedades físicas similares aos da formulação tradicional LC 41 N, porém superando-a consideravelmente nas propriedades mecânicas e na resistência à escorificação dinâmica. A resistência a compressão do material da formulação experimental tornou-se quase o dobro do valor da formulação tradicional.

Entretanto, a situação se alterou completamente com os resultados dos ensaios mecânicos realizados a altas temperaturas. A Fig. 1 e a Tabela 5 apresentam os resultados dos testes RUL conduzidos até 1500 °C. Com a temperatura crescente entre a temperatura ambiente e 1500 °C, ambos

Tabela 1. Composição dos materiais analisados.

Designação Matéria-Prima Utilizada	LC 41 N	LC 41 E
Agregado		
Alumina Eletrofundida - Tipo I 1	xxx	xx
Alumina Eletrofundida - Tipo II 2		x
Bauxito Calcinado		x
Matriz		
Alumina Calcinada	x	xx
Alumina Eletrofundida	xx	xx
Argila	xx	x

Tabela 2. Análise química das composições utilizadas.

Teores (%)	LC 41 N	LC 41 E
Al ₂ O ₃	90,46	89,63
SiO ₂	5,33	6,31
Fe ₂ O ₃	0,34	0,96
TiO ₂	0,87	1,32
Álcalis	0,28	0,32

Tabela 3. Propriedades físicas após queima.

Características	LC 41 N	LC 41 E
Massa Espec. Aparente (g/cm ³)	3,06	3,00
Porosidade Aparente (%)	17,2	17,7
Varição Linear Dimensional (%)	- 0,10	- 0,13
Varição de Requeima a 1430 °C (%)	+ 0,15	+ 0,27
Resistência a Compressão (Mpa)	50	89
Resistência a Flexão (MPa)	10	15

Tabela 4. Resultados nos testes de escorificação.

Tipo de Escorificação (%)	LC 41 N	LC 41 E
Escorificação estática	36,1	31,0
Escorificação dinâmica	41,9	22,5

os materiais primeiramente mostraram uma deformação positiva, ou seja, um alongamento, que é devido à expansão térmica. O material da formulação tradicional apresentou apenas um pequeno desvio da linha reta até 1500 °C, o que significa que, nesta faixa de temperatura, ocorreu pouca deformação plástica. Em contrapartida, o material da formulação experimental sofreu bastante amolecimento a temperaturas superiores a 1300 °C, causando assim um máximo da curva da deformação em 1320 °C, um valor que é 100 °C mais baixo do que no material LC 41 N (veja Tabela 5). O coeficiente angular médio da linha reta da expansão térmica, calculado a partir da razão D_{max} / T_{max} , coincide muito bem com o coeficiente da expansão térmica da alumina pura, que é $8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, fato que comprova a precisão do método de determinar a extensão das amostras.

A temperatura de amolecimento $T_{0,5}$ da norma DIN 51053 é aquela temperatura na qual a deformação plástica, medida a partir do máximo da curva, atinge 0,5%. Para o material LC 41 E, $T_{0,5} = 1490$ °C. No material LC 41 N, a indicação de $T_{0,5}$ não foi possível, pois o ensaio chegou na

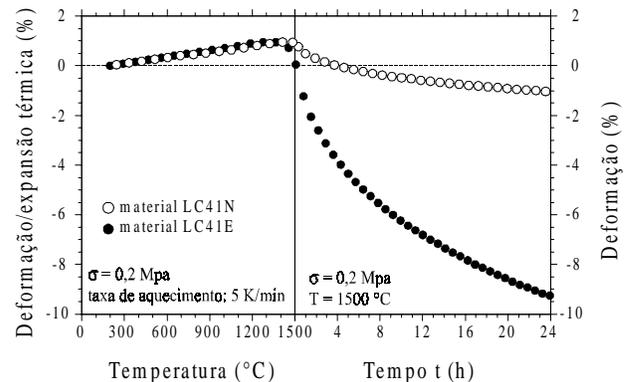
Tabela 5. Resultados dos testes RUL.

Parâmetro	LC 41 N	LC 41 E
Expansão máxima (D_{max})	1,10 %	1,14 %
Temp. na expansão máx. (T_{max})	1420 °C	1320 °C
Coef. de expansão térmica - $\alpha = D_{max} / T_{max}$ (K ⁻¹)	$7,9 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-6}$
Temperatura após 0,5 % de deformação ($T_{0,5}$)		n.d.
Deformação após 0 h (Z_0)	0,09 %	0,67 %
Deformação após 10 h (Z_{10})	0,45 %	7,25 %
Deformação após 20 h (Z_{20})	1,89 %	9,60 %
Taxa de deformação após 24 h (s ⁻¹)	9×10^{-8}	5×10^{-7}

temperatura final antes que a amostra sofresse esta deformação.

A continuação do teste RUL com temperatura e tensão constantes fornece a curva de fluência. Como mostrado pela Fig. 1, os dois materiais continuam sendo deformados em 1500 °C com uma taxa de deformação decrescente, porém o material LC 41 E muito mais rápido. As deformações definidas pela norma DIN 51053, Z_0 , Z_{10} e Z_{20} , estão indicadas na Tabela 5. Observa-se que, após 10 e 20 h de ensaio, as deformações Z_{10} e Z_{20} dos dois materiais se diferem bastante, sendo que o material LC 41 E sofreu uma deformação 5 vezes maior. A Tabela 5 também contém as taxas de deformação após 24 h de carregamento. Outra vez pode-se observar que as taxas dos dois materiais se diferem por um fator de 5 a 6.

As curvas de fluência dos dois materiais LC 41 N e LC 41 E submetidos a ciclagem térmica são apresentadas na Fig. 2. Observa-se que em cada semi-ciclo de alta temperatura a deformação aumenta, porém com uma taxa decrescente. Entretanto, no semi-ciclo de baixa temperatura, a deformação não progride, pelo contrário, retrocede, o que é sinal de uma relaxação (*strain relaxation*). Obviamente a temperatura de 1250 °C não é suficiente para gerar deformação plástica nos dois materiais; ao invés disso o material

**Figura 1.** Teste de refratariedade sob carga (RUL test) e curvas de fluência.

se recupera. Em cada instante do ensaio de ciclagem a deformação e a taxa de deformação do material experimental LC 41 E superam os valores correspondentes do material LC 41 N. Após 15 ciclos de temperatura, a deformação acumulada dos dois materiais se difere por um fator de 1,6.

Resumo do Comportamento Mecânico a Quente

O estudo do comportamento mecânico a altas temperaturas revelou uma série de novas informações sobre as propriedades dos materiais investigados, que são resumidos no seguinte:

1) Existe uma diferença significativa nas propriedades mecânicas a quente entre os dois materiais, sendo a composição LC 41 N bem mais estável termicamente.

2) O desempenho mecânico a altas temperaturas reflete um perfil de propriedades que é exatamente o contrário do comportamento à temperatura ambiente.

3) Os três tipos de ensaios específicos conduzidos a alta temperatura, ou seja, o teste RUL, o ensaio de fluência e a ciclagem térmica, deram resultados congruentes. Explicitamente, o material com a temperatura de amolecimento mais baixa no teste RUL é aquele com a maior taxa de deformação no ensaio de fluência e com a maior sensibilidade à ciclagem térmica.

Estes resultados comprovam a utilidade e necessidade da realização de ensaios mecânicos específicos a quente.

Conclusões

A busca por melhoria no desempenho dos materiais frente às solicitações cada vez mais exigentes por parte dos usuários, seguida do compromisso contínuo dos produtores com a relação custo/benefício do negócio, tem levado os produtores de refratários ao estudo constante de mudanças

e aprimoramentos nas formulações, assim como nas técnicas de processamento industrial. Contudo, a análise inicial e superficial de algumas propriedades, por mais importantes que estas possam parecer, podem levar a conclusões precipitadas, acarretando em grande prejuízo, tanto aos usuários como aos fabricantes de refratários.

Sair de uma linha comprovada, pelo uso de novas composições com o emprego de matérias-primas alternativas nem sempre é aconselhável como medida isolada na busca por melhoria na relação custo/benefício por parte dos fabricantes. A análise detalhada de propriedades adicionais, incluindo o comportamento a altas temperaturas, constitui uma ferramenta indispensável para a liberação de um novo produto junto ao mercado.

A análise de ciclagem térmica sob carga constante reproduz com fidelidade a situação de tensão sofrida pelo material refratário em uso, em especial aqueles utilizados na aplicação de câmaras de combustão para fornos de pelotização. Tal técnica permite aos produtores uma análise bem mais elaborada do comportamento do material, podendo vir a ser um diferencial significativo na previsibilidade da vida útil dos produtos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Cerâmica Saffran e à Technische Universität Hamburg-Harburg pela possibilidade desta publicação, assim como à eng^a Cláudia Vila Diniz e aos técnicos Décio Bueno Junior e Fábio Araújo de Assis pela preparação inicial das formulações, corpos de prova e ensaios realizados.

Referências

1. Bradt, R.C. "Twenty first century refractories". In *Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products*; Xiangchong, Z.; Jiaquan, L.; Xingjian, Y.; Maoqian, L., Eds.; Proc. Second International Symposium on Refractories, International Academic Publishers. Beijing: 1992. p. 15-21.
2. Macgee, T. In *High Temperature Deformation of Refractories*. Key Engineering Materials, V. 88, p. 123-164, 1993.
3. Wolf, C.; Kauermann, R.; Hübner, H.; Rodrigues, J.A.; Pandolfelli, V.C. "Effect of mullite-zirconia additions on the creep behaviour of high-alumina refractories". *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, *15*, 913-920.
4. Hübner, H.; Rendtel, A.; Pandolfelli, V.C.; Rodrigues, J.A.; Margarido, A.P.; Noronha, R.T.; Pagliosa, C.; Mattos, U. "High-temperature performance of cement-free and low-cement alumina castables". Proc. of Unitecr 95, Fourth Biennial Worldwide Conference on Refractories, November 1995, Kyoto, Japan. V. 2, p. 373-380.

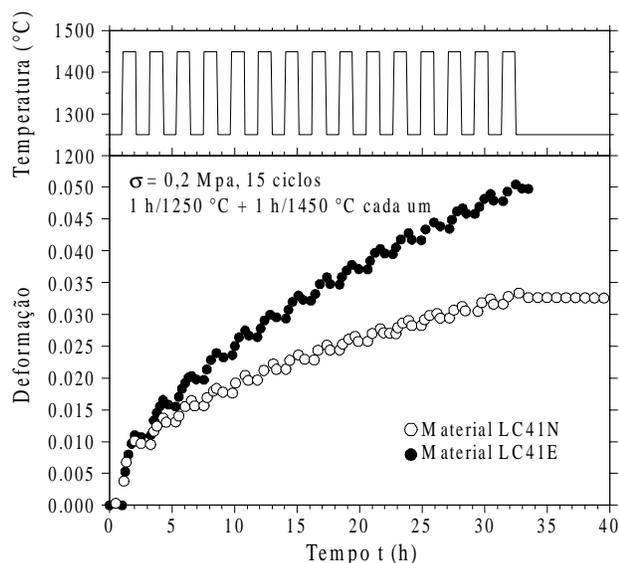


Figura 2. Curvas de fluência obtidas no ensaio de ciclagem térmica.