

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL
METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA
NOS MÓDULOS DE ELASTICIDADE E DE
RUPTURA DE UM CONCRETO
REFRATÁRIO**

ALUNA: LETÍCIA GABRIELA SANTOS

ORIENTADOR: PROF. Dr. LADÁRIO DA SILVA

COORIENTADORA: PROFa. Dra. GISELI CRISTINA RIBEIRO



**VOLTA REDONDA
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

LETÍCIA GABRIELA SANTOS

EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA NOS MÓDULOS DE ELASTICIDADE E DE RUPTURA DE UM CONCRETO REFRAATÓRIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração:
Processamento e Caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Giseli Cristina Ribeiro

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S237e Santos, Letícia Gabriela
Efeito da temperatura de queima nos módulos de elasticidade
e de ruptura de um concreto refratário / Letícia Gabriela
Santos ; Ladário Da Silva, orientador ; Giseli Ribeiro,
coorientadora. Volta Redonda, 2019.
67 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.m.13162005744>

1. Concreto refratário. 2. Módulo de elasticidade. 3.
Módulo de ruptura. 4. Temperatura de queima. 5. Produção
intelectual. I. Da Silva, Ladário, orientador. II. Ribeiro,
Giseli, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense.
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda. IV. Título.

CDD -

LETÍCIA GABRIELA SANTOS

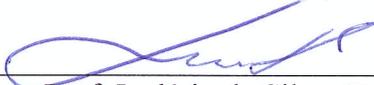
EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA NOS MÓDULOS DE ELASTICIDADE
E DE RUPTURA DE UM CONCRETO REFRACTÁRIO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica da Universidade
Federal Fluminense, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração:
Processamento e Caracterização de
materiais.

Aprovado em 13 de Agosto de 2019.

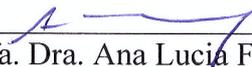
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense



Prof. Giseli Cristina Ribeiro, D. Sc. - Coorientadora
Universidade Estadual Paulista



Prof. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros, D. Sc.
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckov da Fonseca



Prof. Dra. Luciana Ghussn, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença e força em toda a minha vida.

À minha família que me possibilitou chegar até aqui através do incentivo, educação e amor.

À Prof Dr.^a Giseli Cristina Ribeiro, pela orientação, dedicação, paciência, disponibilidade e ensinamentos compartilhados de experiências anteriores de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ladário da Silva, pelo apoio e ensinamentos compartilhado, sempre disposto a ajudar com paciência e dedicação.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, pelo apoio no uso dos laboratórios no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena.

À Industria Brasileira de Artigos Refratários Ltda, pelo material fornecido para estudo.

Aos alunos de doutorado do PPGEM pela atenção, conhecimentos compartilhados e ajuda.

RESUMO

O concreto refratário é um material cerâmico de microestrutura complexa de elevada qualidade de matérias-primas e com tamanhos precisos de agregados, além da presença de aditivos modificadores e ligantes. É largamente empregado nas indústrias de aço, cimento, vidro e petroquímica, devido à sua elevada resistência a altas temperaturas, bem como a resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico. O conhecimento das propriedades elásticas das cerâmicas refratárias para fins estruturais é de fundamental importância para o entendimento da limitação da vida útil e para determinação de várias outras propriedades mecânicas desse material. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de queima nos módulos de elasticidade e de ruptura de um concreto refratário sílico-aluminoso. Barras prismáticas desse concreto foram moldadas, curadas, secas e queimadas a 1000°C, 1300°C e 1400°C, por 5 horas. Comparando os resultados de módulo de elasticidade, observou-se um aumento de 68% com o aumento da temperatura de sinterização de 1000°C para 1400°C. Já para os resultados de módulo de ruptura, esse aumento foi de 34%. Logo, houve ganho de rigidez e resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima. Também foram determinados os resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, além da identificação das fases cristalinas por difração de raios X, identificação das composições químicas por EDS, análise da microestrutura por micrografias obtidas pelo MEV e análise da superfície de fratura pelo microscópio estéreo e microscópio confocal.

Palavras-chave: Concreto refratário; Módulo de elasticidade; Módulo de ruptura; Temperatura de queima.

ABSTRACT

Castable is a high-quality ceramic material with complex microstructure build from raw ingredients with precise aggregate sizes, as well as the presence of modifying additives and binders. They are substantially used in on industries such as steel, cement, glass and petrochemicals due to its high resistance to thermal shock.. Knowing the elastic properties of refractory ceramics is of fundamental importance for understanding the useful life and for determining other mechanical characteristics of this material. The aim this work was to evaluate the effect of firing temperature on the modulus of elasticity and rupture results of a silica-alumina castable. Prismatic bars of this material were molded, cured, dried and burned at 1000°C, 1300°C and 1400°C for 5 hours. Comparing the results of the modulus of elasticity, an increase of 68% is observed with the increase of sintering temperature from 1000 ° C to 1400 ° C. For the results of the modulus of rupture, this increase was 34%. Stiffness gain and mechanical strength with increased firing temperature. Water absorption, apparent porosity and apparent mass results were also analyzed, as well as X-ray diffraction of crystalline phases, EDS composition identification, appropriate SEM microstructural analysis and fracture surface micrograph of stereo microscope and confocal microscope.

Keywords: Castable; Modulus of elasticity; Modulus of rupture; Firing temperature.

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Alumina

C = Cristobalita

M = Mulita

S = Silimanita

CAC - Cimentos de aluminato de Cálcio

SC - Sílica Coloidal

EDS – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

DRX – Difractometria de Raios X

E = Módulo Elasticidade ou módulo de Young [Pa]

= Tensão aplicada [Pa]

= Deformação elástica longitudinal do corpo de prova [adimensional]

τ = Tensão

γ = Deformação

G = Módulo de cisalhamento do material

ν = Coeficiente de Poisson

E = Módulo de Young

G = Módulo de cisalhamento

P = Carga de carregamento

L = Distância entre os roletes

b = Largura da amostra

h = Altura da amostra

σ_f = Módulo de ruptura (MPa)

P_f = Carga máxima (N)

L = Distância entre os dois apoios (mm)

b = Largura da amostra (mm)

h = Altura da amostra (mm)

V_u = Volume aparente

M = Massa específica aparente

A = Absorção de água

P = Porosidade aparente

M_u = Massa úmida

M_s = Massa seca

$M_{e\ \acute{a}g}$ = Massa específica da água

M_i = Massa imersa

n = Um número inteiro

= Comprimento de onda da radiação

d = Distância interplanar

= ângulo de incidência

Cu-K = Ânodo de cobre com borda de absorção em K

Å = Angstrom

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química do concreto refratário SUPERCASIBAR 560 SC.	33
Tabela 2 - Resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente para o concreto sinterizado nas três temperaturas.	49
Tabela 3 – Resultados dos módulos de Young e de ruptura para amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	50
Tabela 4 - Percentual de agregados fraturados e arrancados nos concretos sinterizados a 1000°C, 1300°C e 1400°C.....	53
Tabela 5 - Análise dos componentes das amostras sinterizadas a 1000°C, 1300°C e 1400°C obtida por EDS.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Diagrama de fases sílica-alumina.	20
Figura 2- Ilustração da macroestrutura de um material refratário.	20
Figura 3- Alterações microestruturais que ocorrem durante o cozimento.....	23
Figura 4– Alongamento Axial (z) e contrações laterais (x e y).....	27
Figura 5- Esquema de uma barra prismática submetida ao ensaio de flexão em três pontos...	29
Figura 6– Fluxograma geral com as etapas do presente trabalho.....	34
Figura 7 - Argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros.....	35
Figura 8 - Molde de aço inoxidável para produção de 5 amostras de 25x25x150 mm.	36
Figura 9 – Mistura do concreto no molde.	36
Figura 10 - Corpos de prova em estufa.....	37
Figura 11 - Forno box de 20 litros - INTI Fornos e Equipamentos Termoeletricos.....	38
Figura 12– Processo de retificação dos corpos de prova.....	39
Figura 13- Fotografia do equipamento utilizado para medidas de módulos elásticos.....	40
Figura 14 - Máquina de Ensaio Universal - EMIC.	40
Figura 15- Região fraturada de uma amostra para contagem dos agregados arrancados e fraturados.....	43
Figura 16- Microscópio eletrônico de varredura, EVO MA10- Zeiss.....	44
Figura 17– Fases cristalinas que compõe o agregado claro (Antes da queima). (C) = cristobalita; (M) = mulita; (S) = silimanita.....	45
Figura 18– Fases cristalinas que compõe o agregado escuro (Antes da queima). (A) = alumina; (C) = cristobalita; (M) = mulita.	46
Figura 19– Fases cristalinas que compõe a matriz (Antes da queima). (A) = alumina; (M) = mulita.....	47

Figura 20 - Difratoograma do concreto Supercatibar: como recebido; queimado a 1000°C, queimado a 1300°C; e queimado a 1400°. (A) = alumina; (C) = cristobalita; (M) = mulita; (S) = silimanita.	48
Figura 21- Relação da temperatura de sinterização com os módulos de elasticidade e de ruptura.....	50
Figura 22- Fotografia da região fraturada da amostra 1000°C.....	51
Figura 23- Fotografia da região fraturada da amostra 1300°C.....	52
Figura 24- Fotografia da região fraturada da amostra 1400°C.....	52
Figura 25 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1000°C.	54
Figura 26 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1300°C.	55
Figura 27 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1400°C.	56
Figura 28 – Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1000°C. (a) Ampliação de 100X; (b) Ampliação de 1000X.	58
Figura 29 – Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1300°C. (a) Ampliação de 100X; (b) Ampliação de 1000X.	59
Figura 30– Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1400°C. (a) Ampliação de 100X; (b) Ampliação de 1000X.	60

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO.....	17
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Cerâmicas.....	18
3.2. Refratários.....	18
3.3. Concreto Refratário.....	19
3.3.1. Cura	21
3.3.2. Agentes ligantes.....	21
3.3.3. Queima	22
3.3.4. Mulita	24
3.3.5. Silimanita.....	25
3.4. Propriedades Mecânicas	25
3.4.1. Módulo de Elasticidade	25
3.4.2. Módulo de Ruptura.....	29
3.5. Difração de Raios X.....	30
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	31
3.7. Microscopia Confocal.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Materiais	33
4.2. Metodologia Experimental	33
4.2.1. Fluxograma Geral.....	33
4.2.2. Confeção dos corpos de prova.....	34
4.2.2.1. Moldagem	34
4.2.2.2. Cura.....	37

4.2.2.3. Secagem	37
4.2.2.4. Queima	37
4.2.2.5. Retificação	38
4.2.3. Avaliação das propriedades dos concretos sinterizados	39
4.2.3.1. Módulo de Elasticidade	39
4.2.3.2. Módulo de Ruptura.....	40
4.2.3.3. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.....	41
4.2.3.4. Preparo das amostras para análise de fases cristalinas e de microestrutura.....	42
4.2.3.5. Identificação e contagem de agregados fraturados e arrancados com auxílio de microscópio estéreo	42
4.2.3.6. Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura para avaliar o comportamento do agregado na matriz.	44
5. Resultados e Discussão	45
5.1. Análise de microestrutura e de fases cristalinas	45
5.2. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente	49
5.3. Resultados de Módulo de Elasticidade e Módulo de Ruptura	49
5.4. Análise da porcentagem de agregados fraturados e arrancados.....	51
5.5. Análise de superfície de fratura por microscopia confocal.....	53
5.6. Análise microestrutural.....	57
6. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

Os concretos refratários são materiais heterogêneos formados pela mistura de agregados e aglomerantes, além da presença de aditivos modificadores e ligantes. Este material é composto por duas fases, a fase granulada, que contém agregados grosseiros (agregados com tamanhos de partículas variando de 20 mm a 200 μm) e a fase da matriz que é finamente granulada e envolve os agregados (componentes finos onde o diâmetro das partículas variam de 200 μm a nanômetros). Uma de suas principais características é a capacidade de resistir a elevadas temperaturas sem fundir ou decompor, sendo assim é largamente empregado nas indústrias de aço, cimento, vidro e petroquímica (LEE et al., 2001, LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015).

O conhecimento das propriedades dos materiais é de extrema importância para prever o seu comportamento quando submetidos a esforços ou cargas. Uma das propriedades importantes para caracterizar um material e determinar a melhor forma de aplicação é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (COSSOLINO; PEREIRA, 2010, RIBEIRO, 2010).

O módulo de elasticidade está relacionado à frequência natural de vibração da estrutura. Um componente com baixo módulo tem uma frequência natural de vibração menor do que um outro que tenha maior módulo, desde que a massa específica seja a mesma (AGUILAR et al., 2006, RAAD, 2008, RIBEIRO, 2010).

Mulita é uma fase cristalina com ampla aplicação na classe das cerâmicas refratárias por apresentar excelentes propriedades. Essa fase é vantajosa em termos de resistência mecânica e termomecânica. A fase apresenta baixa expansão e condutividade térmica, alto ponto de fusão, maior que 1800°C, excelente resistência à fluência, boa estabilidade química e resistência ao choque térmico, elevada refratariedade e alto módulo de ruptura (HERCULANO, 2007, FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008). É comum a obtenção de mulita a partir da reação entre sílica e alumina (FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008, MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

O presente trabalho avalia o efeito da temperatura de queima nas propriedades mecânicas do material utilizando amostras queimadas em três temperaturas diferentes para a análise do módulo de elasticidade e módulo de ruptura, uma vez que o conhecimento das propriedades elásticas dessas cerâmicas refratárias, para fins estruturais, é de fundamental importância para o entendimento da limitação da vida útil e para determinação de várias

outras propriedades mecânicas desse material. Também foram determinados os resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, além da identificação das fases cristalinas por difração de raios X, identificação das composições químicas por EDS, análise da microestrutura por micrografias obtidas pelo MEV e análise da superfície de fratura pelo microscópio estéreo e microscópio confocal. O concreto em estudo é o SUPERCASIBAR 560 SC, a base de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, produzido pela IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários Ltda.).

O material já vem com as matérias primas pré-misturadas e então passa pelos processos de moldagem, cura, secagem e queima, para posterior ensaio mecânico e análises microestruturais, dentre outras.

Este trabalho está dividido em sete capítulos. Neste capítulo introdutório mostra-se uma visão geral do tema e a forma como este trabalho foi organizado; no capítulo dois os objetivos são expostos. No capítulo três há uma revisão bibliográfica; no capítulo quatro são detalhados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho; no capítulo cinco são apresentados os resultados e discussão; o capítulo seis apresenta as conclusões do trabalho e o capítulo sete apresenta a bibliografia utilizada.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de queima em amostras de concreto.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da temperatura de queima do concreto refratário SUPERCASIBAR 560 SC sinterizado a 1000°C, 1300°C e 1400°C durante 5 horas;
- Determinar e avaliar o módulo de elasticidade por ressonância de barras;
- Determinar e avaliar o módulo de ruptura obtido por flexão em três pontos;
- Identificar as fases cristalinas presentes no material após a sinterização por de análises por difração de raios X (DRX);
- Analisar a superfície de fratura por microscopia confocal;
- Analisar a absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente após a sinterização;
- Avaliar a microestrutura do concreto após a sinterização por imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- Comparar os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) e por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) no concreto após a sinterização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cerâmicas

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram), as cerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, cuja produção envolve tratamento térmico. O setor cerâmico é dividido em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Sendo assim a maioria dos materiais cerâmicos se enquadra em um esquema de classificação que inclui os seguintes grupos: cerâmica vermelha; materiais de revestimento; cerâmica branca; materiais refratários; isolantes térmicos; fritas (vidro moído) e corantes; vidro, cimento e cal; abrasivos e cerâmica de alta tecnologia/cerâmica avançada.

Os materiais cerâmicos possuem elevadas temperaturas de fusão, o que dificulta o processo de fundição desses materiais. São materiais com alta rigidez, dificilmente se deformam, porém muito frágeis, resistem pouco a impactos (CALLISTER, 2016). Muitas peças cerâmicas são obtidas a partir de pós, que são subsequentemente aquecidas a temperaturas altas o suficiente para que as partículas se aglutinem. As etapas básicas no processamento das cerâmicas por aglomeração de partículas são: preparação do material, formação ou moldagem, tratamento térmico para secagem e cozimento pelo aquecimento da forma cerâmica até que temperaturas suficientemente altas também para unir as partículas (SMITH; HASHEMI, 2012).

3.2. Refratários

Materiais refratários ou cerâmicas refratárias, em geral são bons isolantes térmicos, são materiais que possuem baixa condutividade térmica devido as suas fortes ligações iônicos-covalentes. Essa classe de materiais tem capacidade de resistir a elevadas temperaturas sem fundir ou decompor. Devido a isso são muito utilizadas em indústrias siderúrgicas, dentre suas aplicações típicas podemos citar revestimento de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamento térmico, entre outros. O desempenho desse material depende da sua composição química. Existem várias classificações para as cerâmicas refratárias, como: argila refratária, sílica, básica e refratários especiais. Uma das matérias

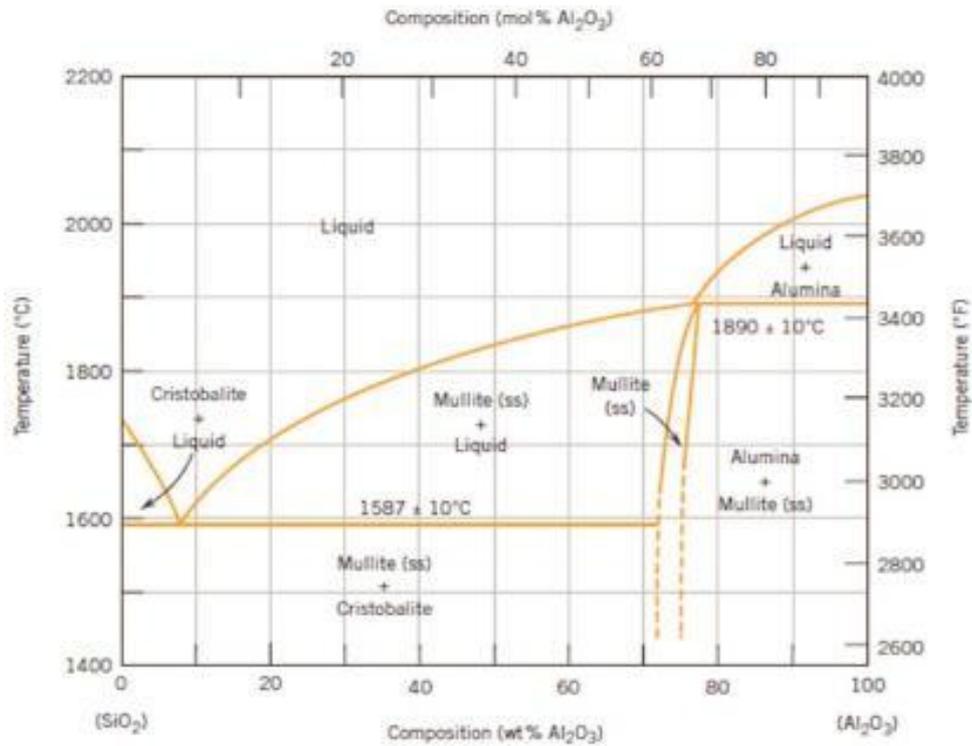
primas cerâmicas mais amplamente utilizadas é a argila. Os minerais argilosos desempenham papéis importantes nos corpos cerâmicos. As argilas são aluminossilicatos, sendo compostas por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), as quais contêm água quimicamente ligada. Esses dois componentes são os principais constituintes de muitas cerâmicas refratárias (CALLISTER, 2016).

Os principais óxidos refratários que podem compor o cimento são sílica, alumina, mulita, cal e zircônia (LEE et al., 2001). O diagrama de fase de óxido e cerâmica binário mais importante é o diagrama de alumina-sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), mostrado na Figura 1. As características importantes neste diagrama são a solubilidade sólida muito baixa da SiO_2 em Al_2O_3 e Al_2O_3 em SiO_2 e a fase sólida intermediária única estável da mulita, que tem a posição $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$; a temperaturas mais altas, a quantidade de alumina na mulita aumenta. Em contraste com sistemas binários de metal, que geralmente têm solubilidade sólida considerável nos componentes puros e solubilidade limitada nas fases intermetálicas, há alguma solubilidade sólida na mulita e muito pouco nos membros finais de SiO_2 e Al_2O_3 . Existe um único eutético à temperatura de 1587°C e 7,7%p Al_2O_3 (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

3.3. Concreto Refratário

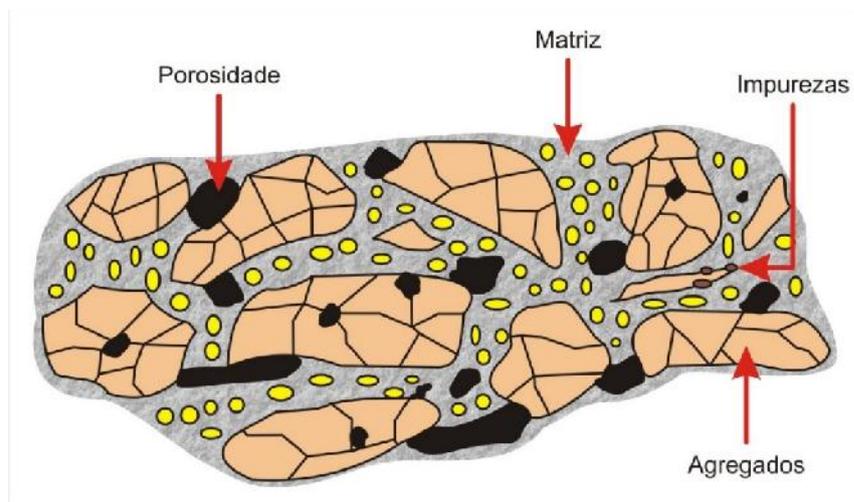
Concretos refratários são materiais heterogêneos, formados pela mistura de agregados e aglomerantes, compostos por duas fases: a fase granulada do agregado e a fase finamente granulada da matriz que envolve os agregados (LEE et al., 2001, RAAD, 2008). Os agregados são tipicamente constituídos por uma mistura de matérias-primas grosseiras (20 mm a 200 μm) e finas (200 μm a nanômetros), e os aglomerantes são agentes ligantes e aditivos químicos em água. São muito usados nas indústrias de aço e outras aplicações envolvendo alta temperatura (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007, LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015). A Figura 2 ilustra a microestrutura esquemática de um concreto refratário (RIBEIRO, 2010).

Figura 1 -Diagrama de fases sílica-alumina.



Fonte: CALLISTER, 2016.

Figura 2- Ilustração da macroestrutura de um material refratário.



Fonte: RIBEIRO, 2010.

A produção de um concreto refratário consiste na mistura das matérias primas, água e/ou aditivos. Passa pelas etapas de homogeneização, cura, secagem e queima. A homogeneização é o processo onde todas as matérias primas são misturadas juntamente com

água ou aditivo. A cura é o processo de hidratação do concreto. Após a cura, o concreto passa por um processo de secagem para posterior queima. Por fim, a queima, onde o concreto é consolidado por um tratamento em alta temperatura, denominado sinterização, nesse processo o concreto a verde é aquecido a elevadas temperaturas sob atmosfera controlada (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008, ASKELAND; WRIGHT, 2015).

3.3.1. Cura

A cura é o processo de hidratação do concreto, com a adição da água ou aditivo na mistura, começam a formar novas fases de composições diferentes devido a hidratação dos componentes, garantindo a resistência a verde do concreto (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008, ASKELAND; WRIGHT, 2015). O processo de cura é uma reação exotérmica, causada pela evaporação da água. As fases hidratadas precipitadas tendem a formar fortes ligações entre partículas vizinhas, promovendo o endurecimento ou pega do concreto. No processo de hidratação e desidratação ocorre uma modificação microestrutural podendo levar no aumento ou diminuição da resistência mecânica do material (COSSOLINO; PEREIRA, 2010, BARQUETE, 2012, CARDOSO, 2012).

3.3.2. Agentes ligantes

Os agentes ligantes são responsáveis principalmente por promover resistência mecânica a verde dos concretos. Em sua maioria, são óxidos capazes de se hidratar e promover a coesão do corpo conformado. Nesta categoria podem ser incluídos os cimentos de alta alumina (cimentos de aluminato de cálcio, CAC), aluminas hidratáveis e sílica coloidal (SC) (ISMAEL et al., 2007, OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

Os agentes ligantes mais aplicados nas indústrias são os CAC, devido principalmente a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso. Porém, o óxido de cálcio oriundo do cimento leva a uma deterioração das propriedades mecânicas dos concretos a altas temperaturas em sistemas contendo sílica, sendo assim, as aluminas hidratáveis foram desenvolvidas diretamente como alternativa direta ao uso de cimentos refratários. Tais ligantes hidráulicos podem ser compostos por uma variedade de fases de transição da alumina (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007). Outra importante alternativa a substituição do CAC é a sílica coloidal (SC).

A sílica coloidal é um ligante que promove adequada resistência mecânica a verde, facilidade de secagem, inibe a formação de fases de baixo ponto de fusão, além de favorecer a formação de mulita in-situ (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). A sílica coloidal desenvolve resistência mecânica pela formação de uma rede tridimensional entre as partículas. As nanopartículas de sílica reagem formando ligações primárias fortes que as mantem unidas, gerando um sólido de estrutura nanoporosa. A pega nesses sistemas ocorre por meio da gelificação da solução. A gelificação é decorrente da formação da ligação silanol (Si-O-Si) na interface entre as partículas (ISMAEL et al., 2007, MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Apresenta pouco risco de explosão durante o processo de mecanismo de consolidação do sol, a secagem desses sistemas é extremamente rápida, proporciona maior facilidade de mistura, além de ser menos susceptível às condições de cura que o CAC tradicionalmente empregado (ISMAEL et al., 2007).

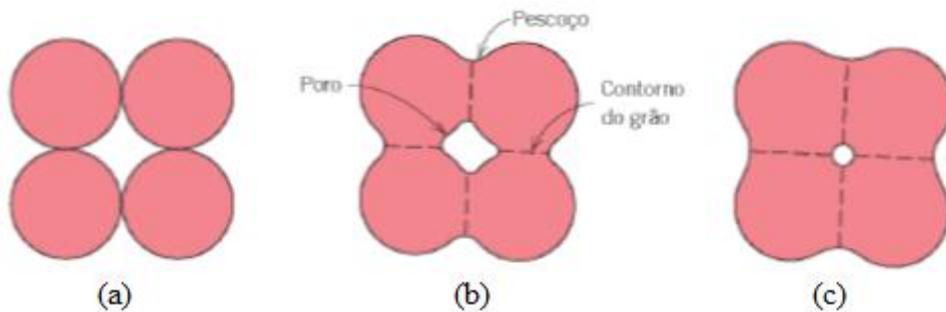
Aditivos químicos podem ser adicionados aos concretos para promover a dispersão das partículas finas da matriz, melhorar a capacidade de molhamento de algumas matérias-primas em água e controlar o processo de hidratação das partículas do agente ligante (retardadores/aceleradores), ou seja, os aditivos químicos influenciam em várias características do processamento dos concretos, incluindo o estado de dispersão das partículas, homogeneidade, propriedades reológicas, comportamento de “pega” e consumo de água. O processo de hidratação do agente ligante interfere na trabalhabilidade desses materiais assim como o estado de dispersão das partículas do concreto determina sua fluidez (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

3.3.3. Queima

A cerâmica verde é uma cerâmica que ainda não foi sinterizada. Os processos de conformação do pó cerâmico, ou mistura de pós, visando atingir a forma final da peça são conhecidos como processamento de pó. A cerâmica verde é então consolidada por um tratamento em alta temperatura denominado sinterização (SMITH; HASHEMI, 2012). Nesse processo a cerâmica verde é aquecida a altas temperaturas, na qual pequenas partículas do material são unidas pela difusão em estado sólido (SMITH; HASHEMI, 2012, ASKELAND; WRIGHT, 2015). Este tratamento térmico resulta na transformação de um compacto poroso em um produto denso e conciso. No processo de sinterização, as partículas são coalescidas pelo processo de difusão em estado sólido a altíssimas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão do composto que sofre a sinterização (ASKELAND; WRIGHT, 2015).

O processo de sinterização baseia-se na ligação atômica entre a superfície de partículas vizinhas. Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de empescoamento ao longo das regiões de contato entre partículas adjacentes, além disso, forma-se um contorno de grão dentro de cada pescoço, e cada interstício entre partículas se torna um poro (CALLISTER, 2016). A Figura 3 mostra as alterações microestruturais que ocorrem durante a sinterização.

Figura 3- Alterações microestruturais que ocorrem durante a sinterização. (a) Partículas de pó. (b) Coalescência das partículas e formação de poros que ocorrem quando a sinterização tem início. (c) Com a progressão do processo de sinterização, os poros mudam de tamanho e de forma.



Fonte: CALLISTER, 2016 (Adaptado).

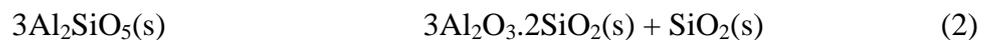
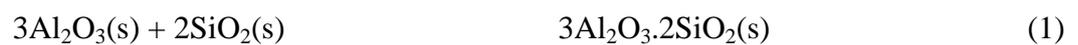
Durante o processo de sinterização, há uma tendência de transferência de material devido às diferenças na pressão de vapor em várias partes do sistema. Segundo Kingery (1960) no estágio inicial do processo, quando o pó começa a sinterizar começa uma interação entre duas partículas adjacentes, na superfície da partícula, há um raio de curvatura positivo, de modo que a pressão de vapor é um pouco maior do que a observada para uma superfície plana. No entanto, justamente na junção entre as partículas, existe um pescoço com um pequeno raio de curvatura negativo e pressão de vapor, uma ordem de grandeza inferior à da própria partícula. A diferença de pressão de vapor entre a área do pescoço e a superfície da partícula tende a transferir material para a área do pescoço. A área de ligação em relação ao tamanho de partícula individual, é um fator importante do ponto de vista da resistência e outras propriedades do material.

3.3.4. Mulita

A mulita é uma fase cristalina alumino-silicosa, formada por alumínio, silício e oxigênio ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). É uma fase com excelentes propriedades para aplicações em altas temperaturas, como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico, sendo de grande interesse para a indústria cerâmica em especial (FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008, MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

É a única fase estável sob condições atmosférica do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Suas condições de formação são altas temperaturas e baixas pressões, em função disso, é uma fase escassa na natureza. Sua inclusão em produtos refratários pode ser feita pela adição do pó pré-formado ou pode ser obtida in-situ, sendo esta última de maior interesse para a indústria. Segundo a literatura, a fase é formada a partir da interdifusão dos íons alumínio e silício (FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008, MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

Por se tratar de uma estrutura rara em formações geológicas, é comum a obtenção de mulita a partir da reação entre sílica e alumina, conforme a Equação (1). É possível obter mulita através da reação de decomposição de alumino-silicatos, que é o caso da silimanita, conforme a Equação (2) (FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008, MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).



3.3.5. Silimanita

A Silimanita (Al_2SiO_5) é um aluminossilicato polimorfo que possui alta dureza, alto módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência à deformação por fluência, alta resistência ao choque térmico e excelente estabilidade térmica. É obtido como um subproduto durante a extração de terras raras de minerais de areia de praia (INDUJA; SEBASTIAN, 2017, SHARMA; NANDA; PANDEY, 2018).

Os polimorfos de silicato de alumínio mais conhecidos são a silimanita (Al_2SiO_5), andalusita (Al_2SiO_5) e cianita (Al_2SiO_5). A silimanita se decompõe em mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e cristobalita (SiO_2) com a influência de altas temperaturas ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura de decomposição pode diferir dependendo da região. Silimanita e mulita são compostos de alumino silicatos com cadeias tetraédricas Si-Al. As principais aplicações dos Al_2SiO_5 são na fabricação de isoladores de alta tensão, velas de ignição, fornos de vidro, câmaras de combustão, etc (RAHMAN; FEUSTEL; FREIMANN, 2001, INDUJA; SEBASTIAN, 2017).

O sistema Al_2O_3 - SiO_2 é muito importante para as cerâmicas de sílica, que podem ser amplamente utilizadas nas indústrias devido às suas boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. As estruturas da mulita e silimanita são semelhantes em alguns aspectos. Ambas as estruturas consistem em cadeias de octaedro AlO_6 , que estão ligadas a cadeias duplas de tetraedros Si / Al. Na silimanita, há uma distribuição ordenada de Si e Al nos sítios tetraédricos, enquanto na mulita essa distribuição é desordenada e, além disso, existe outro sítio tetraédrico, associado à ocorrência de vacâncias de oxigênio. (RAHMAN; FEUSTEL; FREIMANN, 2001).

3.4. Propriedades Mecânicas

3.4.1. Módulo de Elasticidade

O conhecimento das propriedades dos materiais é de extrema importância para prever o seu comportamento quando submetidos a esforços ou cargas. Uma das propriedades importantes para caracterizar um material e determinar a melhor forma de aplicação é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (RIBEIRO, 2010, COSSOLINO; PEREIRA, 2010).

As principais propriedades para a caracterização da rigidez elástica dos materiais, como o módulo Young, módulo de cisalhamento e razão de Poisson são importantes também na determinação de outras propriedades mecânicas (ZANOTTO; MIGLIORY, 1991).

O módulo de elasticidade é uma constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação do material. A relação linear entre essas grandezas é definida pela Lei de Hooke mostrada na Equação 3 (CALLISTER, 2016).

$$\sigma = E \epsilon \quad (3)$$

Em que:

E = Módulo Elasticidade ou módulo de Young [Pa];

σ = Tensão aplicada [Pa];

ϵ = Deformação elástica longitudinal do corpo de prova [adimensional].

Segundo Callister (2016), os materiais cerâmicos têm valores de módulo de elasticidade caracteristicamente maiores do que para os metais devido aos diferentes tipos de ligações atômicas. Nas cerâmicas em geral, são feitas ligações covalentes e iônicas, que são ligações interatômicas onde há compartilhamento de elétrons, sendo mais fortes, necessitando de uma tensão mais elevada para que os átomos se distanciem uns dos outros.

O comportamento elástico também é induzido pela imposição de tensões compressivas, de cisalhamento ou torcionais. A tensão é proporcional à deformação de cisalhamento através da Equação 4 (ZANOTTO; MIGLIORY, 1991).

$$\tau = G \gamma \quad (4)$$

Em que:

τ = Tensão,

γ = Deformação;

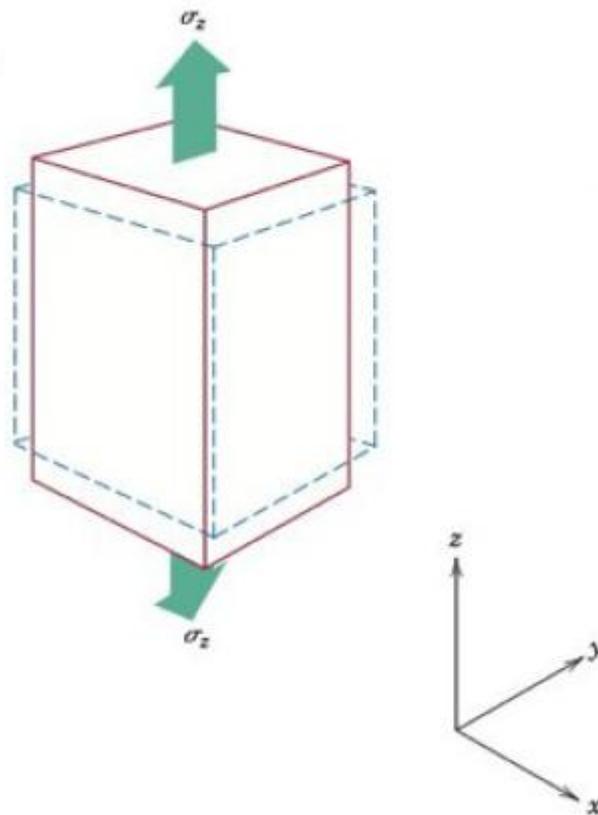
G = Módulo de cisalhamento do material.

O coeficiente de Poisson, ν , é definido por uma tensão axial (σ) aplicada em um corpo gerando uma deformação elástica. Essa deformação resulta na direção da tensão aplicada, por exemplo, uma direção z como mostra a Figura 4. Como resultado desse alongamento, existirão constrições nas direções laterais, perpendiculares à tensão aplicada. A partir dessas

contrações, as deformações compressivas ϵ_x e ϵ_y podem ser determinadas como mostra a Equação 5 (ZANOTTO; MIGLIORY, 1991).

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \quad (5)$$

Figura 4– Alongamento Axial (z) e contrações laterais (x e y).



Fonte: Adaptado, CALLISTER, 2016.

Para materiais isotrópicos, os módulos de elasticidade e de cisalhamento estão relacionados entre si e com o coeficiente de Poisson de acordo com a Equação 6 (CALLISTER, 2016).

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (6)$$

Em que:

ν = Coeficiente de Poisson;

E = Módulo de Young;

G = Módulo de cisalhamento.

O módulo de elasticidade está relacionado à frequência natural de vibração da estrutura. Um componente com baixo módulo tem uma frequência natural de vibração menor do que um outro que tenha maior módulo, desde que a massa específica seja a mesma (RIBEIRO, 2010).

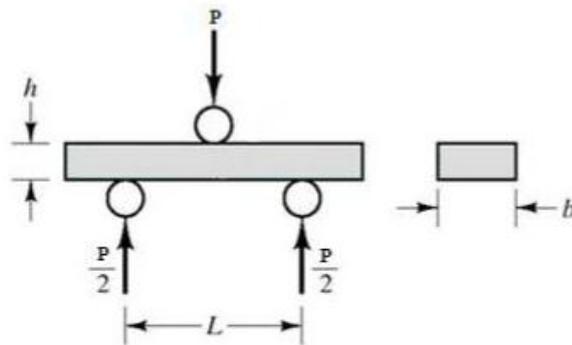
A caracterização dos módulos elásticos pode ser feita por métodos estáticos e métodos dinâmicos. Os métodos estáticos consistem na sollicitação mecânica de um corpo por meio de aplicação de tensão, aplicando cargas com baixas velocidades gerando um diagrama tensão-deformação. As tensões aplicadas podem ser tração, compressão, flexão ou torção, sendo compressão ou flexão, as mais usuais em cerâmicas refratárias, sendo válido ressaltar que na ausência da linearidade do comportamento dos materiais, o método estático é apenas uma aproximação grosseira para o módulo de Young (RIBEIRO, 2010, COSSOLINO; PEREIRA, 2010).

Entre as técnicas utilizadas para a determinação do módulo de Young, os métodos dinâmicos mostram-se mais adequadas, uma vez que não são destrutivos e envolvem a sollicitação do material aplicando-se tensões relativamente baixas, evitando-se as contribuições não-elásticas, permitem obter informações quantitativas e qualitativas dos módulos elásticos sobre a integridade de um componente mecânico, além do controle de suas propriedades, como mudanças de fase, por exemplo. Neste caso, os mesmos corpos-de-prova podem ser utilizados para medidas subsequentes, reduzindo-se as possíveis variações relacionadas à mistura e moldagem, e permitindo uma avaliação mais precisa das alterações na microestrutura. Entre os métodos dinâmicos, a ressonância de barras é a técnica mais indicada para caracterização de concretos refratários devido ao alto fator de amortecimento, à presença de partículas grosseiras (agregados), e ao nível elevado de porosidade e microtrincas, comuns nestes materiais. Os métodos dinâmicos são normatizados e amplamente utilizados, principalmente para materiais frágeis compósitos. Consiste na caracterização por meio da frequência de vibração do material, podendo ser através de vibração longitudinal, flexional ou torcional, sendo este último o utilizado neste trabalho (RIBEIRO, 2010, COSSOLINO; PEREIRA, 2010, SOUZA et al., 2012).

3.4.2. Módulo de Ruptura

O módulo de ruptura é obtido através do ensaio de flexão. Este ensaio avalia a resistência de um material quando submetido a uma carga fletora. Para avaliar a resistência do material, este ensaio pode ser feito pelo ensaio de flexão em quatro ou três pontos. Pode-se utilizar corpos de prova prismáticos ou cilíndricos, que são submetidos à um carregamento de compressão na parte superior gerando simultaneamente tensões de tração na superfície da parte inferior do corpo de prova, como mostra a Figura 5 (CALLISTER, 2016).

Figura 5- Esquema de uma barra prismática submetida ao ensaio de flexão em três pontos.



Fonte: RIBEIRO, 2010.

Em que:

P = Carga de carregamento;

L = Distância entre os roletes;

b = Largura da amostra;

h = Altura da amostra.

Com o ensaio a flexão obtém-se a tensão máxima atingida na superfície da amostra e para obter o módulo de ruptura deve ser calculado conforme a Equação 7.

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (7)$$

Em que:

σ_f = Módulo de ruptura (MPa);

P_f = Carga máxima (N);

L = Distância entre os dois apoios (mm);

b = Largura da amostra (mm);

h = Altura da amostra (mm).

3.5. Difração de Raios X

O método de caracterização por difração de raios X permite o estudo da cristalinidade do material por meio da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina, identificação dos tamanhos dos cristais, identificação das fases cristalinas presentes numa amostra e a determinação quantitativa da fração em peso das fases cristalinas num material multifásico (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002, HERCULANO, 2007, CALLISTER, 2016).

O fenômeno da difração ocorre quando um feixe de raios X de um só comprimento de onda, com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre esse material, os raios X são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos, no entanto, os raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de serem anulados (SMITH; HASHEMI, 2012).

Os raios X são difratados, e sofrem interferência, isto é o feixe é reforçado quando condições satisfazem a lei de Bragg mostrada na Equação 8, em que o ângulo θ corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é o comprimento de onda dos raios X e d é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe (CALLISTER, 2016).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

Em que:

n = Um número inteiro;

λ = Comprimento de onda da radiação;

d = Distância interplanar;

θ = ângulo de incidência

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

O método de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), permite a análise microestrutural do tamanho e da forma dos grãos. Ele pode se tornar mais eficiente aumentando o número de acessórios que são responsáveis por diferentes aplicações na área da pesquisa. Esta técnica de análise microestrutural do MEV permite ampliações nominais de até 300.000 vezes. Para essa análise, a superfície da amostra deve ser necessariamente condutora de eletricidade. Para materiais não-condutores como no caso das cerâmicas, deve ser aplicado um revestimento metálico muito fino sobre a superfície, como cobre ou ouro. Esse processo é chamado de metalização e possibilita a condução de corrente elétrica sobre a superfície da amostra não condutora (SKOOG et al., 2002; HERCULANO, 2007).

No microscópio eletrônico de varredura ocorre a incidência de um feixe de elétrons em um ponto da superfície da amostra, então, sinais eletrônicos são emitidos pelo material, tais como, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X e fótons. Com estas partículas captadas, é possível determinar as características das amostras, como por exemplo a composição, topografia da superfície e cristalografia (SMITH et al., 2012; HERCULANO, 2007).

3.7. Microscopia Confocal

O Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D é capaz de fazer medidas de topografia, rugosidade e também interferometria. O Microscópio Confocal é utilizado para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais para análise da textura e rugosidade da superfície medida. No modo interferométrico, é possível trabalhar com maiores resoluções de imagem, atingindo na direção vertical resolução de até 0,1 nm onde é possível analisar superfícies ásperas, suaves e superlisas. Até mesmo superfícies com estruturas altamente lisas podem ser visualizadas sem nenhum contato com a amostra. São formadas imagens em 3D de alta resolução durante as análises de topografia e textura, com alcance vertical de até 40 mm (LEICA, 2012, GARCIA, 2016).

As principais funções do aparelho são a obtenção de imagem, topografia3D, perfis, coordenadas, rugosidade, espessura, volume e textura de superfície. Podem ser utilizadas dois tipos de lâmpadas de LED durante a medida, a LED de luz branca e a LED de luz azul. A LED de luz branca, que é utilizada para se obter imagens de textura com as cores reais e a LED de luz azul, que é utilizada para obtenção de imagens com maiores resoluções. A

configuração atual do equipamento conta com 5 diferentes objetivas não interferométricas que permitem aumentos de 5, 10, 20, 50 e 100X e três interferométricas 20X, 50X e 100X (LEICA, 2012, GARCIA, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a realização desse trabalho foi utilizado o concreto SUPERCASITIBAR 560 SC, a base de alumina e sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e aditivo 109, fornecido pela IBAR.

A Tabela 1 apresenta a análise química, obtida por fluorescência de raios X, do concreto SUPERCASITIBAR 560 SC, fornecida pela IBAR.

Tabela 1 – Análise química do concreto refratário SUPERCASITIBAR 560 SC.

COMPOSTO	FAIXA (%)
SiO_2	31,0/39,0
Al_2O_3	55,0/63,0
Fe_2O_3	1,7

Fonte: IBAR, 2017.

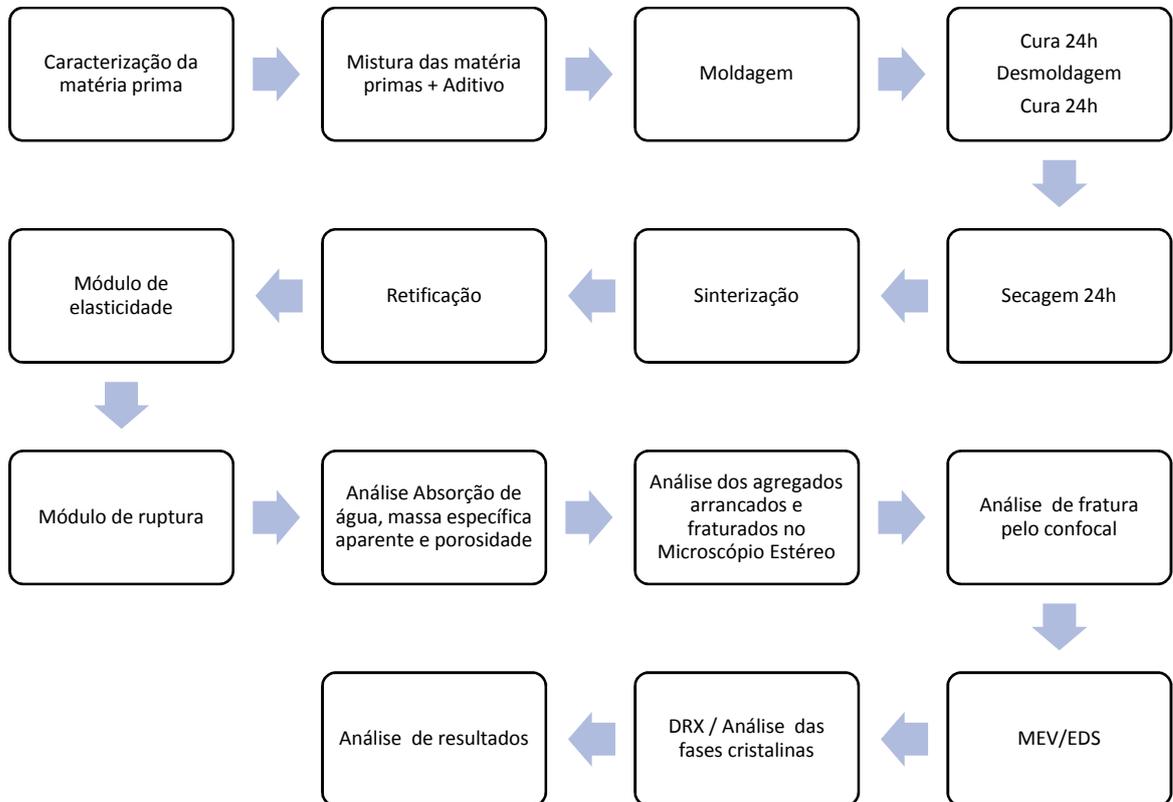
4.2. Metodologia Experimental

4.2.1. Fluxograma Geral

A Figura 6 mostra as etapas experimentais do trabalho. Primeiramente são produzidos os corpos de prova pela mistura das matérias primas e aditivo. Após a mistura é feita as etapas de moldagem, cura, desmoldagem, secagem, sinterização, retificação. Após os corpos de prova estarem prontos, começam as análises propostas no trabalho, análises das propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e módulo de ruptura, análise absorção de água, massa específica aparente e porosidade, análise dos agregados arrancados e fraturados no microscópio estéreo, análise de fratura pelo confocal, imagens obtidas pelo MEV e

composição química por EDS, análise das fases cristalinas por DRX e por fim a análise geral dos resultados.

Figura 6– Fluxograma geral com as etapas do presente trabalho.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2. Confeção dos corpos de prova

4.2.2.1. Moldagem

O refratário utilizado foi o SUPERCASIBAR 560 SC, que já vem com as matérias-primas pré-misturadas. Logo, ele é pesado em uma balança analítica para que seja colocado a medida exata de aditivo que é pré-estabelecido pelo fabricante, na relação de 12,2% m/m. O aditivo utilizado para a mistura deste concreto foi o aditivo 109.

O refratário previamente pesado foi colocado em uma argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros (Figura 7), na qual o mesmo foi

homogeneizado a seco por três minutos e a úmido por um minuto a 60 rpm. O aditivo foi adicionado lentamente por um minuto. Após adicionado o aditivo, a mistura foi homogeneizada por mais dois minutos a 60 rpm e mais um minuto a 120 rpm.

Figura 7 - Argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros.

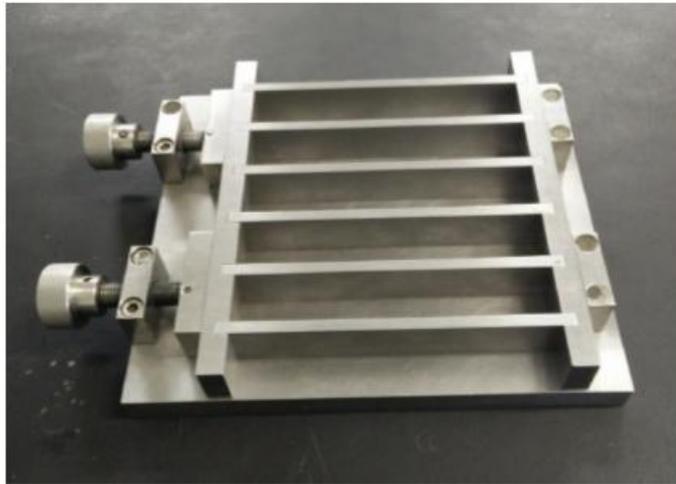


Fonte: Arquivo pessoal.

A mistura então foi vertida em um molde de aço inoxidável previamente lubrificado com óleo automotivo em uma mesa vibratória, pois a vibração durante a moldagem auxilia na acomodação da massa no molde e melhora as condições de liberação do ar aprisionado no interior na amostra.

Foram moldados 15 corpos de prova seguindo os procedimentos descritos anteriormente. A Figura 8 mostra o molde que foi utilizado para a produção dos corpos de prova de 25x25x150 mm. A Figura 9 mostra a mistura no molde em cima da mesa vibratória.

Figura 8 - Molde de aço inoxidável para produção de 5 amostras de 25x25x150 mm.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 9 – Mistura do concreto no molde.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2.2. Cura

Com os corpos de prova no molde, foi realizada cura durante 24 horas e mais 24 horas com as amostras desmoldadas em atmosfera saturada de água em temperatura ambiente (25°C), totalizando 48 horas de cura.

4.2.2.3. Secagem

Após a cura, os corpos de prova foram colocados na estufa Spencer Scientific, Hiperquímica, onde permaneceram por 24 horas a 110°C. A Figura 10 mostra os corpos de prova na estufa, em processo de secagem.

Figura 10 - Corpos de prova em estufa.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2.4. Queima

O concreto refratário foi sinterizado em forno box em três diferentes temperaturas: 1000°C, 1300°C e 1400°C com taxa de aquecimento 2°C/minuto, isoterma de 5 horas e taxa de resfriamento de 10°C/min. Essas temperaturas foram escolhidas com a empresa fabricante, em função das possíveis temperaturas de trabalho do produto. O forno utilizado foi um forno box

de 20 litros, fabricado pela INTI Fornos e Equipamentos Termoelétricos, mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Forno box de 20 litros - INTI Fornos e Equipamentos Termoelétricos.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2.5. Retificação

Os corpos de prova, após a queima, passaram pelo processo de retificação da superfície livre de moldagem, que consiste na passagem de um rebolo diamantado na superfície dos corpos de prova, mostrado pela Figura 12. Essa etapa é necessária para que a superfície fique lisa e homogênea para realização da análise do módulo de elasticidade pelo método de ressonância de barras e também para perfeito alinhamento na máquina de ensaios. A retificadora usada, foi uma retificadora plana – FERDMAT.

Figura 12– Processo de retificação dos corpos de prova.



Fonte: Arquivo pessoal

4.2.3. Avaliação das propriedades dos concretos sinterizados

4.2.3.1. Módulo de Elasticidade

Para a determinação dos módulos de elasticidade, foi utilizado o método não destrutivo de ressonância de barras. As amostras foram colocadas uma a uma no equipamento, de modo que os transdutores de emissão e recepção vibracionais ficassem perpendiculares à superfície da amostra.

Essa técnica consiste na aplicação de vibração mecânica na amostra através de um transdutor piezelétrico. A vibração é detectada pelo outro transdutor e transformada em sinal elétrico, transmitida para o programa computacional que registra os picos de ressonância, e de modo iterativo calcula o módulo elástico e de cisalhamento, assim como o coeficiente de Poisson (RIBEIRO, 2010; ASTM: E 1875 – 00).

O sistema utilizado foi o ATPC, modelo ME-C1198-91 com faixa de varredura de 1 a 32 kHz, obedecendo à norma ASTM C1198-91. A Figura 13 mostra equipamento de ressonância de barras em funcionamento para a realização das medidas.

Figura 13- Fotografia do equipamento utilizado para medidas de módulos elásticos.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.2. Módulo de Ruptura

Após realização das medidas dos módulos elásticos, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma C133-94 da ASTM (ASTM: C133-94).

O ensaio foi realizado em uma Máquina de Ensaio Universal, EMIC, modelo DL, Figura 14 com célula de carga de 5 kN, com taxa de carregamento de 12,9 N/s. O diâmetro dos roletes foi de 5 mm, e a distância entre eles de 125 mm.

Figura 14 - Máquina de Ensaio Universal - EMIC.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.3. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente

As análises de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente foram realizadas segundo a NBR 6220:2011 para material refratário. A partir do ensaio de flexão, foram cortadas seis amostras, duas de cada temperatura de queima, em disco diamantado, com o volume entre 100 cm³ e 200 cm³ e colocadas na estufa por 24h. Após retiradas da estufa e resfriadas ao ar, as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 g e colocadas em um béquer de 250 ml com água fervente, mantidas por 1h nessa condição com o auxílio de uma placa aquecedora. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas e colocadas dentro de outro béquer contendo um suporte que pudessem permanecer imersas em água. As amostras foram pesadas imersas em água.

As Equações seguintes (9, 10, 11 e 12) permitem determinar os resultados de volume aparente, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente:

$$V_a = \frac{M_u - M_i}{M_{e\ \acute{a}g}} \quad (\text{cm}^3) \quad (9)$$

$$M = \frac{M_s}{V_u} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (10)$$

$$A = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\%) \quad (11)$$

$$P = \frac{M_u - M_s}{M_s \times V_a} \times 100 \quad (\%) \quad (12)$$

Em que:

V_a = Volume aparente;

M = Massa específica aparente;

A = Absorção de água;

P = Porosidade aparente;

M_u = Massa úmida;

M_s = Massa seca;

$M_{e\text{ág}}$ = Massa específica da água;

M_i = Massa imersa.

4.2.3.4. Preparo das amostras para análise de fases cristalinas e de microestrutura

A análise de fases cristalinas foi realizada por difração de raios X no concreto, na forma de pó, como fornecido pela IBAR, e no concreto sinterizado nas três temperaturas estudadas. Foi utilizado um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean, com radiação Cu-K ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) monocromatizada filtrada com filme de Níquel, intervalo angular de 10 a 90° e passo de 0,02°/s. O difratômetro utilizado nas análises localiza-se no DEMAR, na Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo.

O concreto, como recebido, foi passado em peneira de 60 mesh (250 μm) para separação dos agregados da fase fina. Os agregados então foram separados em dois grupos: um de cor roxa e outro cinza claro, por método de catação e, em seguida, foram triturados e macerados em almofariz até granulometria de 100 μm .

As análises dos concretos queimados nas três temperaturas em estudo, foi realizada após o ensaio de flexão em 3 pontos, onde uma porção significativa do corpo de prova foi retirado, triturado e macerado, até ser passado totalmente em peneira de 100 μm .

A identificação das fases foi feita utilizando o software High Score, que possui um banco de dados com as microfichas obtidas do Pearson (programa que contém as microfichas das fases).

4.2.3.5. Identificação e contagem de agregados fraturados e arrancados com auxílio de microscópio estéreo

Após o ensaio mecânico as amostras foram divididas e expostas para a análise da superfície fraturada, como mostrado na Figura 15. Por análise visual, com auxílio de um microscópio estéreo marca ZEISS, com ampliação de 6,5x foram contados os agregados que

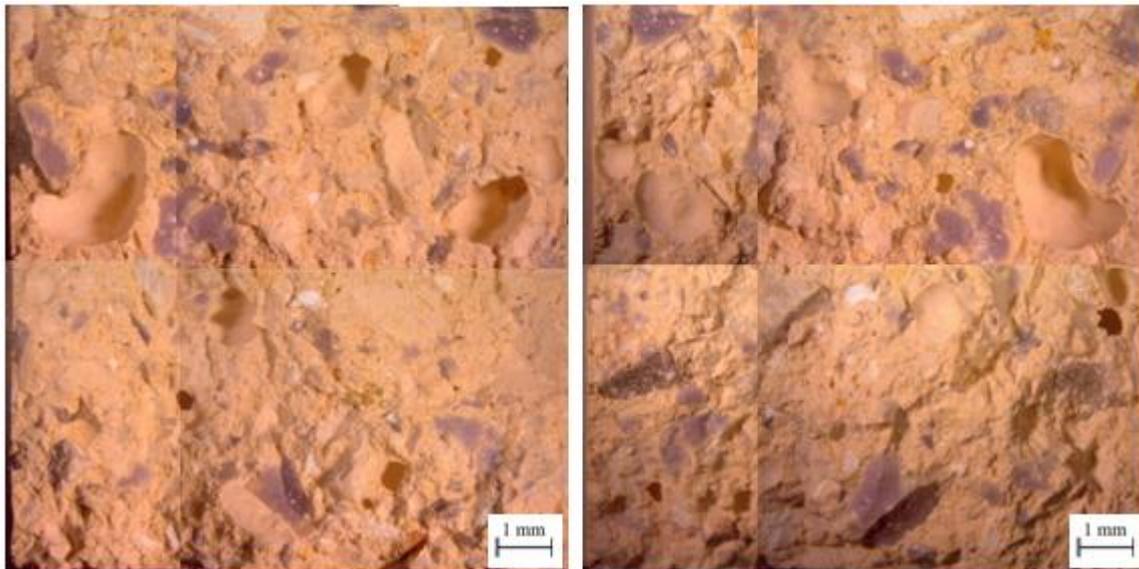
foram arrancados (rebaixo deixado pelo agregado arrancado) e os que sofreram cisalhamento (foram fraturados), de 3 amostras de cada uma das três temperaturas de sinterização, 1000°C, 1300°C e 1400°C. As duas faces da fratura foram utilizadas nesta análise, visando maior qualidade na avaliação, já que os lados são complementares, expondo as duas faces dos agregados fraturados e os rebaixos deixados pelos agregados arrancados (RIBEIRO et al., 2010).

As imagens reproduzidas para esta análise foram agrupadas de modo que mostrasse a amostra completa, uma vez que pela limitação da lente do equipamento não reproduzia uma imagem inteira das amostras. Sendo assim, foram feitas imagens dos quatro cantos das amostras (direita em cima, direita em baixo, esquerda em cima e esquerda em baixo) e ao final juntou-se as quatro imagens reproduzindo a imagem da amostra completa.

O cálculo percentual dos agregados destacados ou cisalhados foi realizado a partir da Equação 13:

$$\% \frac{\text{agregados fraturados}}{\text{área}} = \frac{n^{\circ} \text{ de agregados fraturados}}{\text{área de fratura}} * 100 \quad (13)$$

Figura 15- Região fraturada de uma amostra para contagem dos agregados arrancados e fraturados.



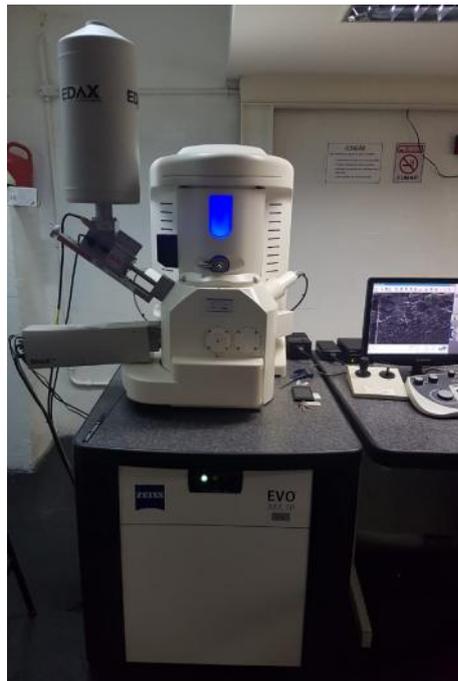
Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.6. Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura para avaliar o comportamento do agregado na matriz.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e análise dos elementos presentes no concreto a partir de um sistema de energia dispersiva foram feitas no microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA10 da Zeiss, situado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) na Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda, mostrado na Figura 16.

Após o ensaio mecânico, as amostras foram cortadas em cubos pequenos, com auxílio de disco diamantado na retificadora plana FERDMAT, adequando o tamanho para que fosse possível fazer a análise, e em seguida foram lixadas e polidas com suspensão de diamante de até 1 μ m. Após este preparo, foram metalizadas com deposição de ouro. A metalização é um processo necessário antes que se faça a análise de microscopia para que haja descarregamento dos elétrons emitidos pelo microscópio que incidem na superfície do material, que por se tratar de um material cerâmico não possui elétrons livres em seus orbitais para que a condução elétrica e aterramento ocorram.

Figura 16- Microscópio eletrônico de varredura, EVO MA10- Zeiss.



Fonte: Arquivo pessoal.

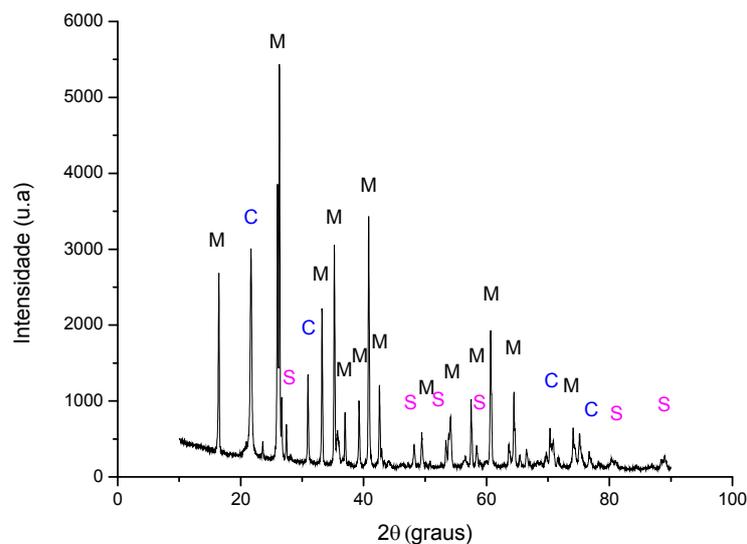
5. Resultados e Discussão

5.1. Análise de microestrutura e de fases cristalinas

Foi realizada a difração de raios X no concreto, na forma de pó tanto da matéria-prima como recebida, como nas amostras de concreto sinterizado nas três temperaturas estudadas.

A fase predominante do concreto como recebido, é a mulita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, observada nos difratogramas do agregado claro (Figura 17), do agregado escuro (Figura 18) e da matriz (Figura 19).

Figura 17– Fases cristalinas que compõe o agregado claro (Antes da queima). (C) = cristobalita; (M) = mulita; (S) = silimanita.

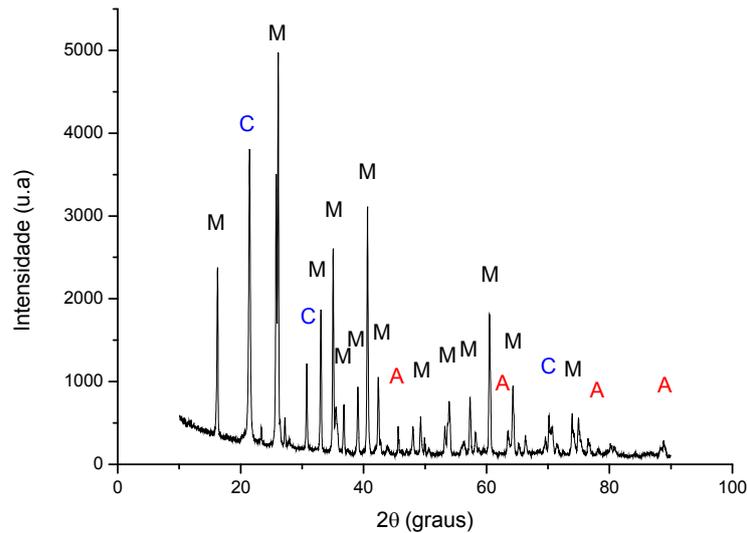


Fonte: Arquivo pessoal

O agregado claro apresentou, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalita (SiO_2) que é uma das estruturas cristalinas da sílica (SiO_2) e a silimanita (Al_2SiO_5). A silimanita encontrada nessa análise pode ser oriunda de sua decomposição incompleta quando utilizada para a formação de mulita ainda no estágio de produção do concreto como matéria prima (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

O agregado escuro apresentou mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalita (SiO_2) e o corundum. Este último é uma estrutura cristalina da alumina Al_2O_3 .

Figura 18– Fases cristalinas que compõe o agregado escuro (Antes da queima). (A) = alumina; (C) = cristobalita; (M) = mulita.



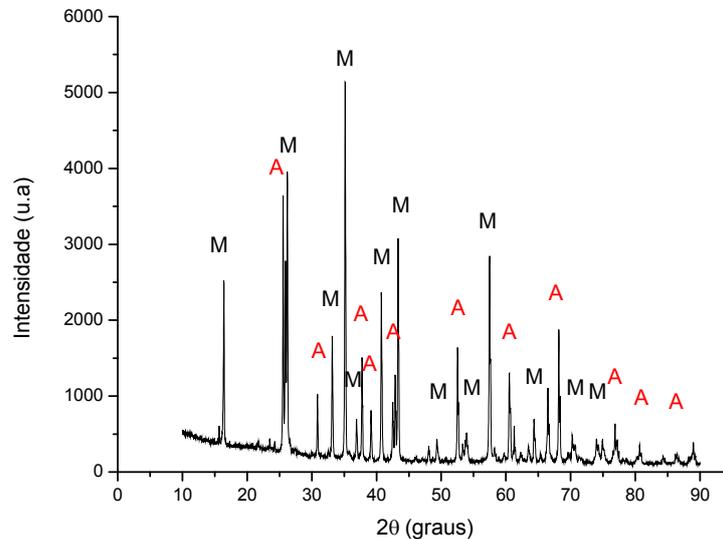
Fonte: Arquivo pessoal

A matriz apresentou apenas duas fases cristalinas, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e o corundum (Al_2O_3), fases já mostradas nas outras frações do concreto.

As fases cristalinas que compõe o concreto antes da queima são: alumina na fase cristalina corundum (Al_2O_3), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalita (SiO_2) e silimanita (Al_2SiO_5). Essas fases eram esperadas, pois se trata de um concreto sílico-aluminoso.

As fases cristalinas presentes no concreto queimado a 1000°C , 1300°C e a 1400°C , apontadas pela análise de difração de raios X, foram: mulita (M), cristobalita (C) e alumina na fase cristalina corundum (A). A fase silimanita (S) não foi identificada, pois elevadas temperaturas de queima podem favorecer a decomposição térmica do alumino-silicato em mulita e cristobalita, além de poder estar presente em pequena quantidade e não ser detectada (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010, RIBEIRO et al., 2016, LUZ; GABRIEL et al., 2018).

Figura 19– Fases cristalinas que compõe a matriz (Antes da queima). (A) = alumina; (M) = mulita.



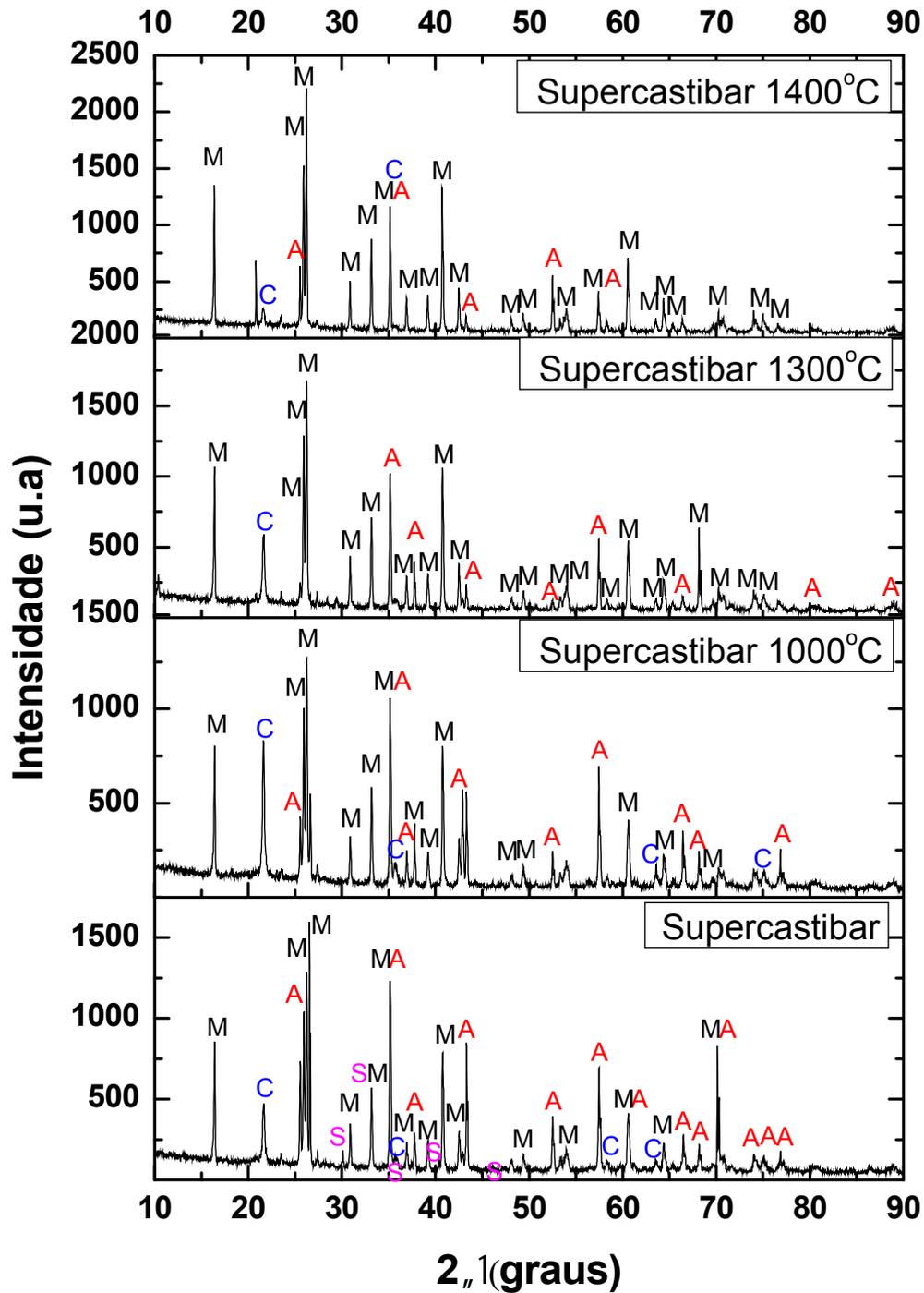
Fonte: Arquivo pessoal

A identificação das fases do concreto antes da queima (Supercastibar) e depois da queima nas três temperaturas (1000, 1300 e 1400°C) está apresentada na Figura 20.

Pela análise dos difratogramas, antes e depois da sinterização, é possível afirmar que ocorreu transformação de fase durante o processo de sinterização do concreto. A principal mudança se deu pelo fato de a silimanita não estar presente nos difratogramas do concreto sinterizado, independente da temperatura. Isso porque elevadas temperaturas de sinterização favoreceram a decomposição térmica da silimanita (alumino-silicato) em mulita e cristobalita. Tal decomposição é confirmada pelo aumento da intensidade dos picos de mulita, quando se compara os difratogramas de antes da sinterização com os do concreto sinterizado, e essa observação pode ser feita para as três temperaturas (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010, RIBEIRO et al., 2016, LUZ; GABRIEL et al., 2018).

Comparando os difratogramas do concreto sinterizado é possível observar ainda que a intensidade dos picos de mulita aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Isso porque na transformação dos alumino-silicatos em mulita ocorre por difusão nas interfaces das partículas de alumina e sílica, e a difusão é um processo favorecido em temperaturas mais elevadas.

Figura 20 - Difratoograma do concreto Supercastibar: como recebido; queimado a 1000°C, queimado a 1300°C; e queimado a 1400°. (A) = alumina; (C) = cristobalita; (M) = mulita; (S) = silimanita.



Fonte: Arquivo pessoal

5.2. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente

A Tabela 2 mostra os resultados de absorção de água (%), porosidade aparente (%) e massa específica aparente (g/cm^3), das amostras sinterizadas a 1000°C , 1300°C e 1400°C , utilizando a norma NBR 6220:2011.

Tabela 2 - Resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente para o concreto sinterizado nas três temperaturas.

Temperatura de Sinterização ($^\circ\text{C}$)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Massa Específica Aparente (g/cm^3)
1000	$6,61 \pm 0,08$	$17,19 \pm 0,34$	$2,60 \pm 0,09$
1300	$6,76 \pm 0,08$	$17,50 \pm 0,34$	$2,59 \pm 0,09$
1400	$6,64 \pm 0,08$	$17,87 \pm 0,34$	$2,69 \pm 0,09$

Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras sinterizadas nas três diferentes temperaturas não apresentaram variação significativa de absorção de água, porosidade aparente e massa específica. Isso indica que a partir de 1000°C , a microestrutura do material já está estável e por isso as propriedades listadas na Tabela 3 não apresenta grande variação (LUZ; CONSONI et al., 2018, SANTOS et al., 2018).

5.3. Resultados de Módulo de Elasticidade e Módulo de Ruptura

A seguir serão mostrados os resultados das medidas de módulo de elasticidade, E, medidos por ressonância mecânica de barras e do módulo de ruptura, MOR, obtidos por ensaios de flexão em três pontos. A Tabela 3 mostra esses resultados para amostras tratadas termicamente a 1000°C , 1300°C , 1400°C .

Tabela 3 – Resultados dos módulos de Young e de ruptura para amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

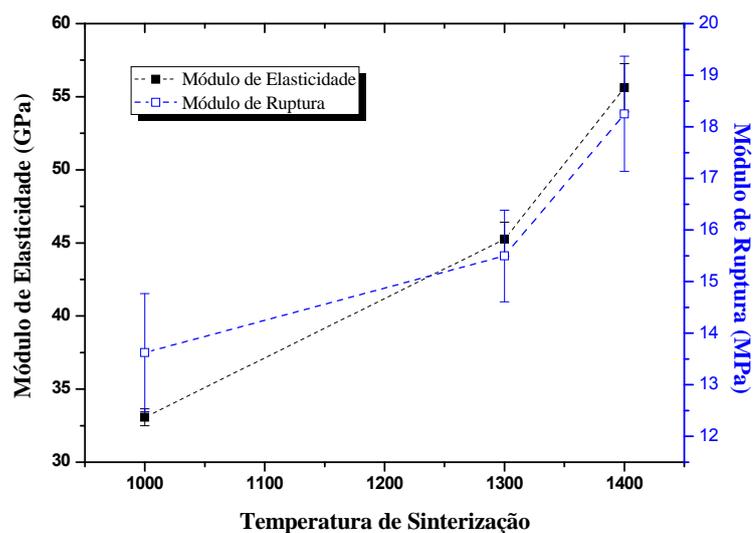
Temperatura de queima (°C)	E(GPa)	MOR (MPa)
1000	33,0 ± 0,5	13,6 ± 1,1
1300	45,2 ± 1,1	15,4 ± 0,8
1400	55,6 ± 1,6	18,2 ± 1,1

Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que, quanto maior a temperatura de queima do material, maior foram os valores obtidos para o módulo de elasticidade e de ruptura, uma vez que, com o aumento da temperatura de sinterização, há maior taxa de difusão, maior proximidade entre os grãos, menor porosidade e maior rigidez elástica.

A Figura 21 mostra a relação da temperatura de queima com os módulos de elasticidade e de ruptura.

Figura 21- Relação da temperatura de sinterização com os módulos de elasticidade e de ruptura.



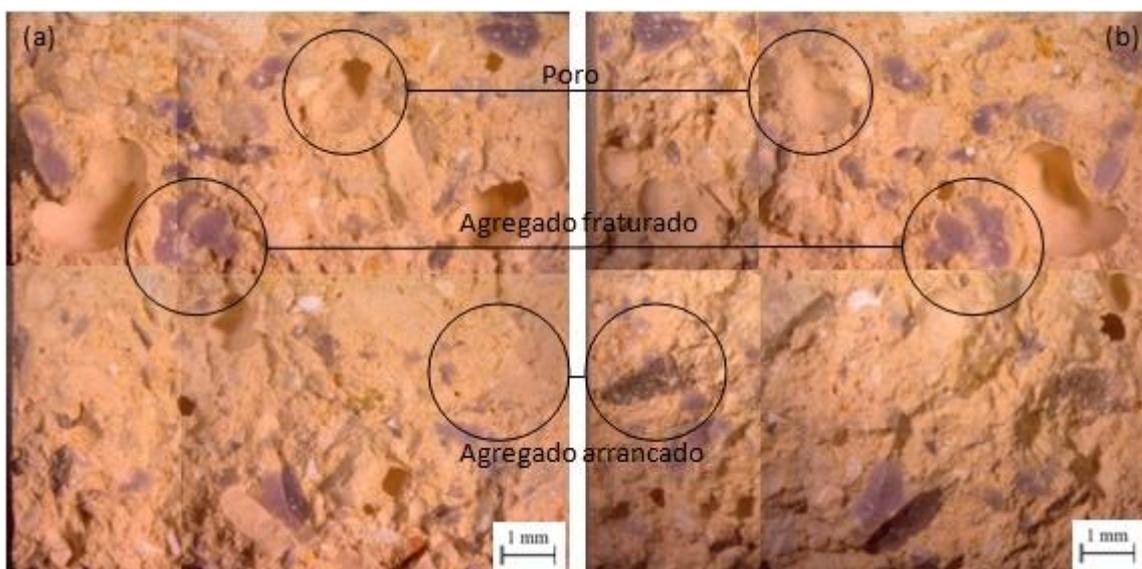
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se um aumento, em torno de 68%, para os resultados de módulo de elasticidade, quando se avalia a temperatura de 1000 e 1400°C. Já para os resultados de módulo de ruptura, esse aumento foi em torno de 34%. Logo, houve ganho de rigidez e resistência mecânica (RIBEIRO et al., 2016).

5.4. Análise da porcentagem de agregados fraturados e arrancados.

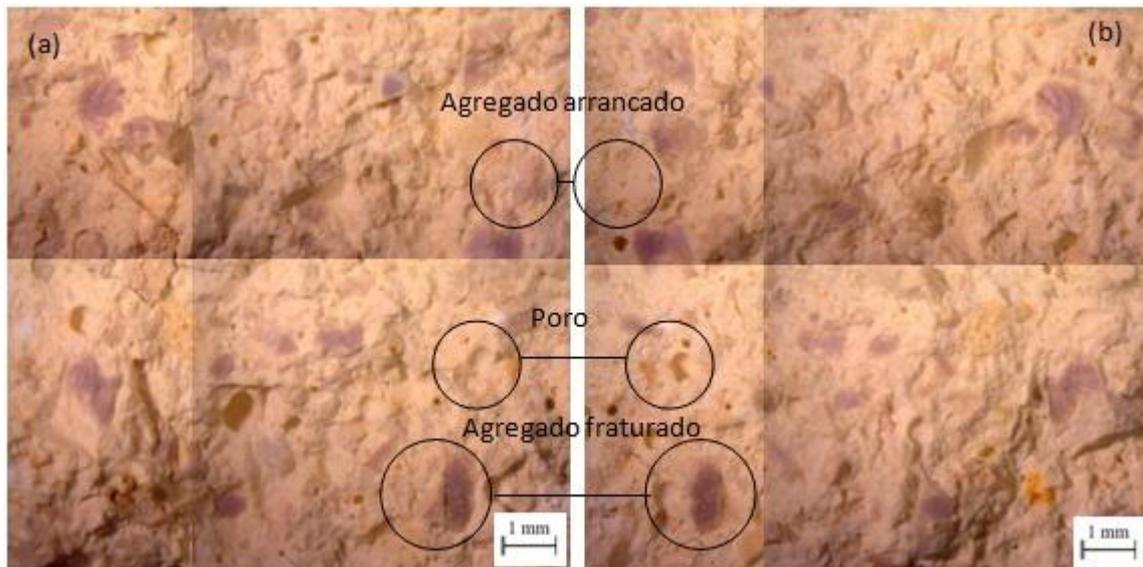
Na Figura 22 observam-se os dois lados da superfície de fratura de uma amostra queimada a 1000°C após o ensaio de flexão em três pontos. É importante lembrar que as duas faces da fratura são utilizadas nesta análise para garantir maior qualidade na avaliação, já que os lados são complementares. Sendo assim, do lado (a) das Figuras 22, 23 e 24 é possível observar um lado de um poro, parte de um agregado fraturado e o vazio deixado por um agregado que foi arrancado. Do lado (b) observa-se o outro lado do poro, a outra parte do agregado fraturado, bem como o agregado que foi arrancado (RIBEIRO et al., 2010).

Figura 22- Fotografia da região fraturada da amostra 1000°C.



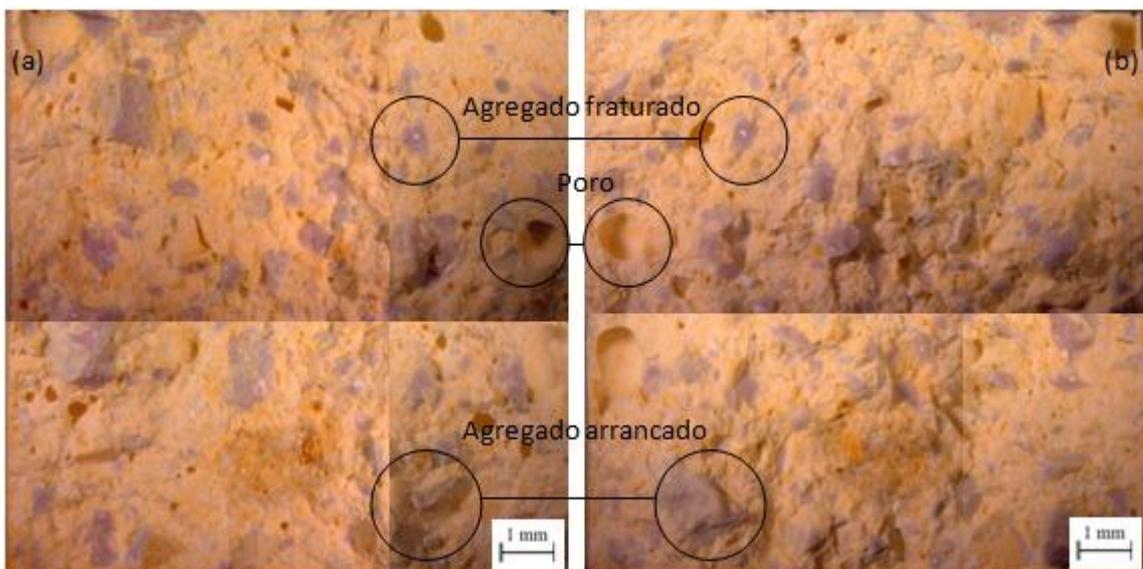
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 23- Fotografia da região fraturada da amostra 1300°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 24- Fotografia da região fraturada da amostra 1400°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 4 mostra a média dos valores percentuais dos agregados fraturado e daqueles que foram arrancados, de três amostras para cada uma das temperaturas de sinterização.

Tabela 4 - Percentual de agregados fraturados e arrancados nos concretos sinterizados a 1000°C, 1300°C e 1400°C.

Temperatura de Sinterização (°C)	Agregado Fraturado (%)	Agregado Arrancado (%)
1000	48	52
1300	58	42
1400	80	20

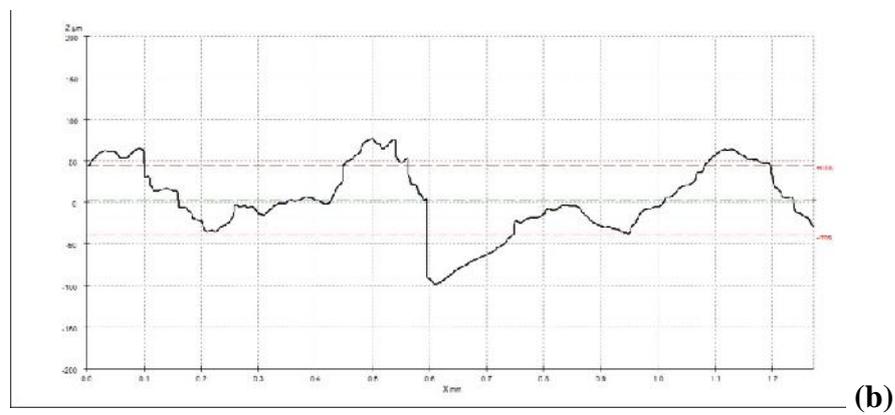
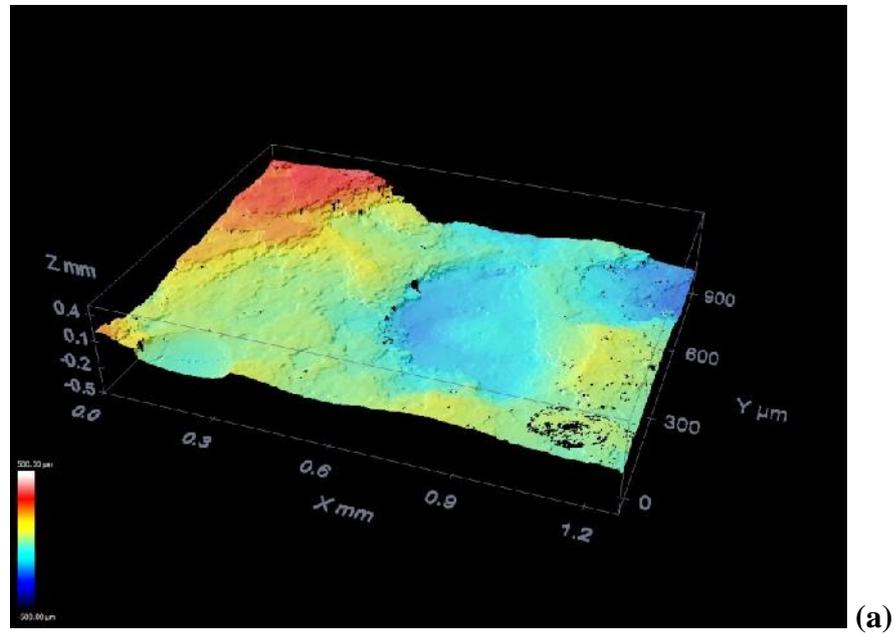
Fonte: Arquivo pessoal.

É possível observar que com o aumento da temperatura de sinterização, a porcentagem de agregados fraturados também aumentou. Se o aumento da temperatura propiciou um material com maior rigidez, observado nos resultados de módulo de elasticidade e ruptura, era de se esperar que a matriz apresentasse ganho de resistência com a temperatura, tornando o material mais resistente, como um todo (RIBEIRO et al., 2016).

5.5. Análise de superfície de fratura por microscopia confocal

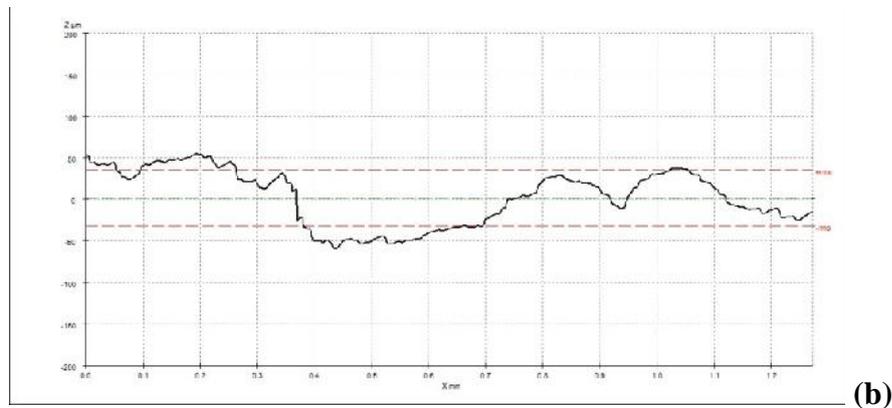
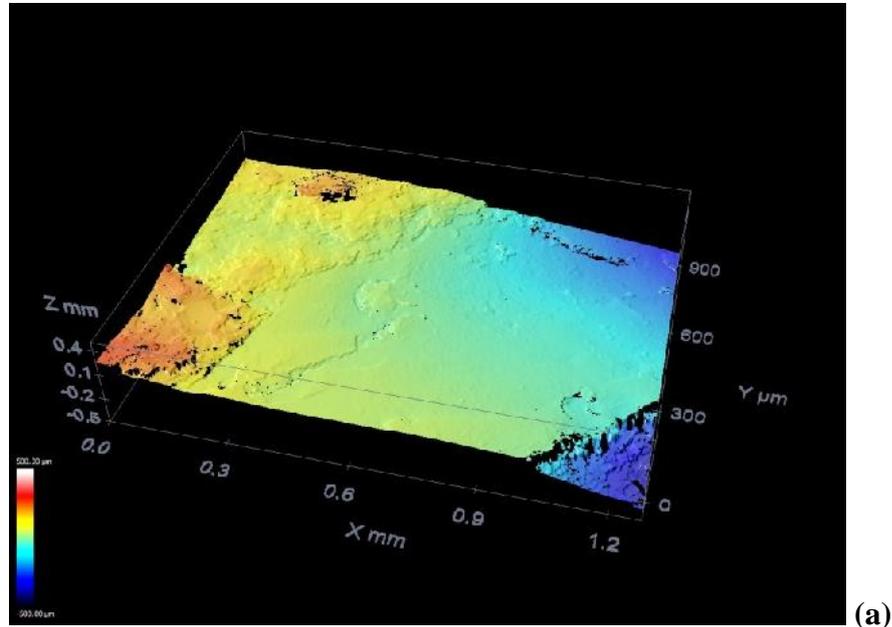
As Figuras 25, 26 e 27 mostram a análise da topografia da superfície de fraturas do concreto sinterizado a 1000, 1300 e 1400°C, respectivamente. No item (a) é mostrado a topografia da fratura em 3D, e no item (b), o perfil de superfície.

Figura 25 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1000°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

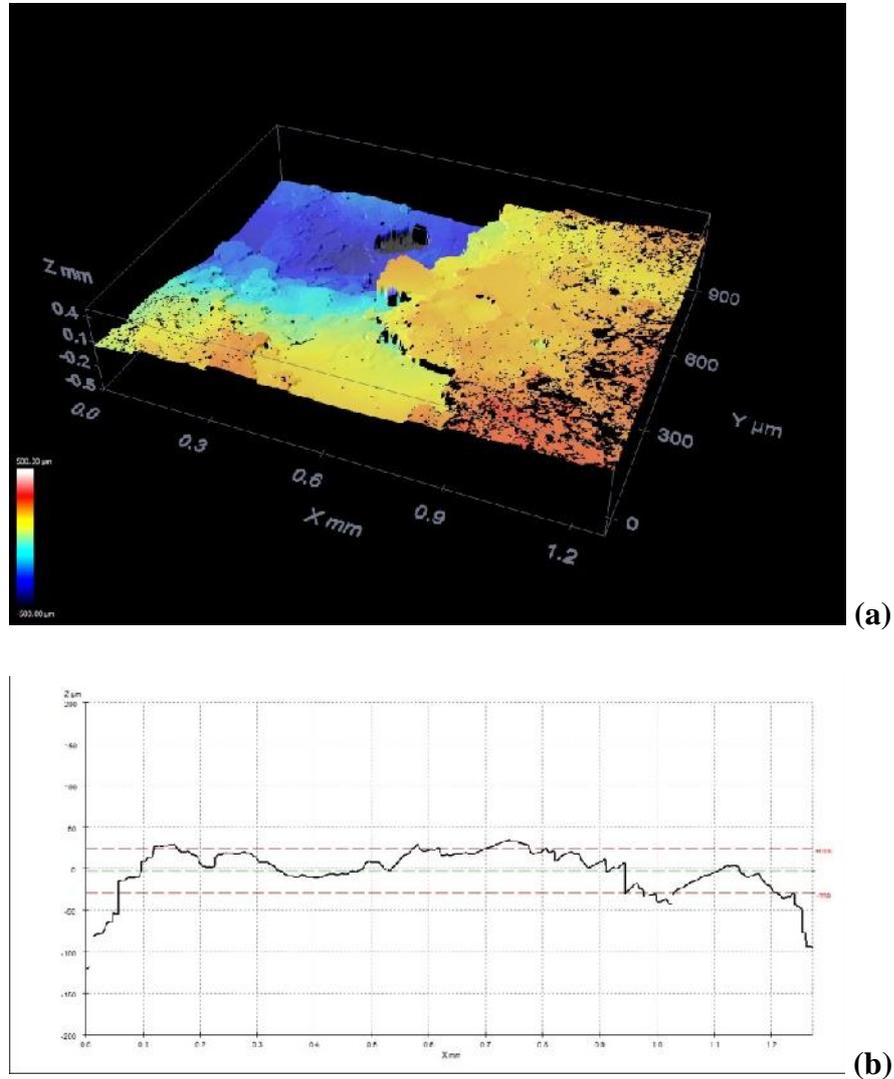
Figura 26 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1300°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização gerou um material mais resistente que refletiu numa menor rugosidade da superfície de fratura. A matriz se tornou mais resistente com a temperatura de sinterização, fazendo com que a resistência da matriz se equiparasse à resistência do agregado, fornecendo uma maior resistência à propagação da trinca. Uma outra maneira de explicar seria dizer que a fratura passou de transagregado para intraagregado, isto é, quando se tem uma matriz com maior resistência (1400°C), a trinca não acha um caminho mais fraco, que seria transagregado, para percorrer, logo, essa trinca “corta” o agregado (intraagregado).

Figura 27 – (a) Topografia de superfície de fratura por microscopia confocal 3D; (b) Perfil de superfície, do concreto sinterizado a 1400°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Esses resultados corroboram com os resultados da análise da contagem de agregados fraturados e arrancados, mostrando, mais uma vez, que a temperatura de sinterização contribuiu para o ganho de resistência do concreto.

5.6. Análise microestrutural

Foram feitas análises microestruturais e composicionais das amostras após a sinterização nas três diferentes temperaturas, 1000°C, 1300°C e 1400°C, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura e a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

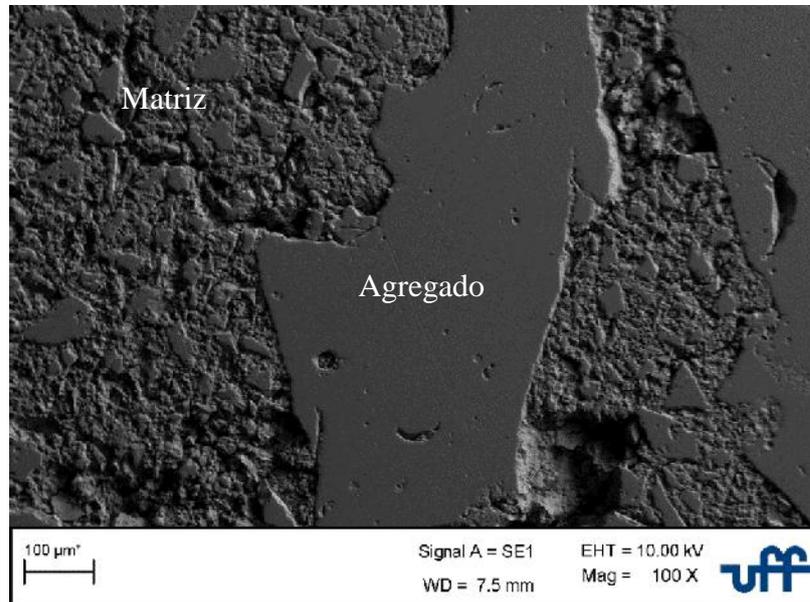
As Figuras 28, 29 e 30 mostram as micrografias da superfície lixada e polida das amostras sinterizadas a 1000°C, 1300°C e 1400°C, respectivamente, realizadas com as mesmas ampliações: (a) 100X; e (b) 1000X.

Pelas micrografias, é possível observar que a matriz e os agregados apresentam uma boa aderência, isto é, o agregado tem compatibilidade com a matriz, a fim de aumentar a resistência da mesma, e não de ser um ponto de fragilização. Essa afirmação pode ser sustentada pelos resultados de módulo de elasticidade e de ruptura, uma vez que a sinterização propiciou maior resistência ao concreto em estudo.

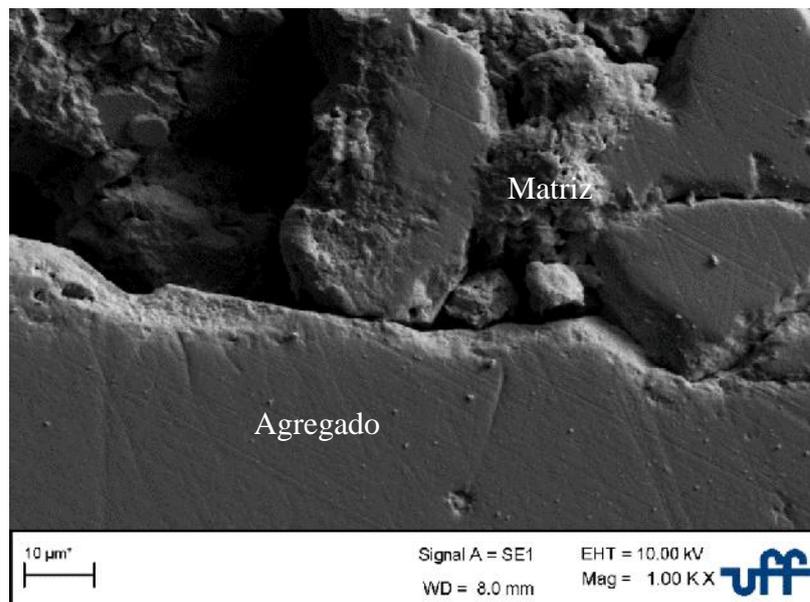
Na Tabela 5 estão mostrados os resultados de EDS pontual, feita nas amostras a fim de confirmar a composição química da matriz e dos agregados. A partir dessa análise confirmou-se a presença dos elementos necessários para a formação das fases identificadas pela difratometria de raios X.

O óxido de ferro que foi apresentado na composição fornecida pela IBAR, não aparece nem nas análises de difratometria de raios X nem por EDS, uma vez que a porcentagem apresentada na composição é muito pequena, não sendo possível detectar por esses dois métodos. Lembrando que análises por EDS não são quantitativas e sim semiquantitativas, fornecendo uma visão geral da composição química do material.

Figura 28 – Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1000°C.



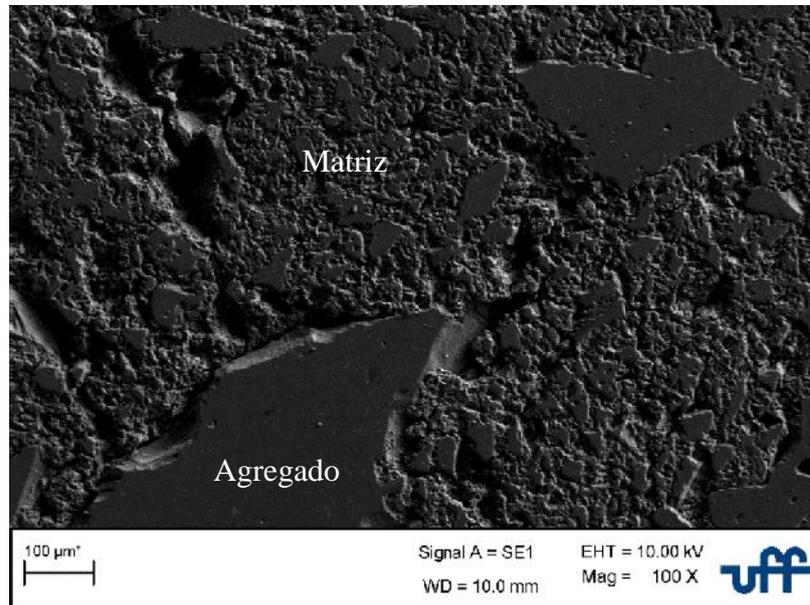
(a)



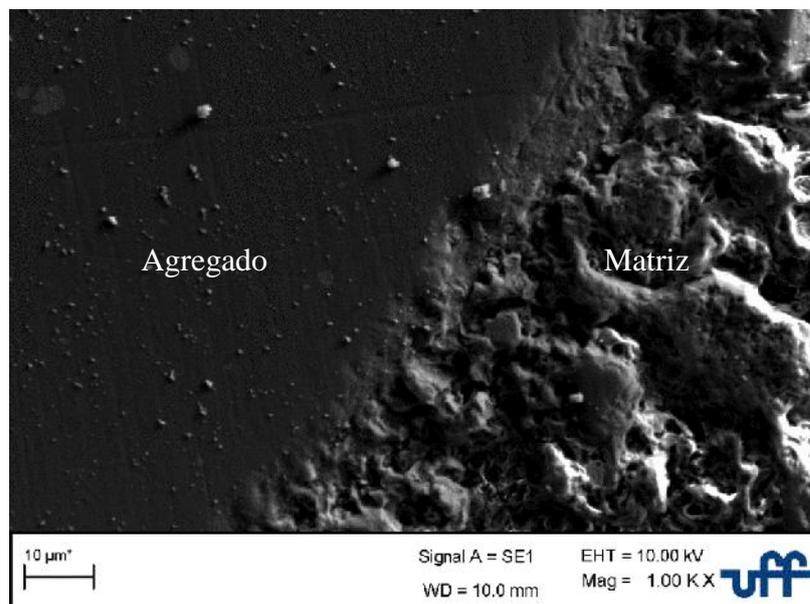
(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 29 – Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1300°C.



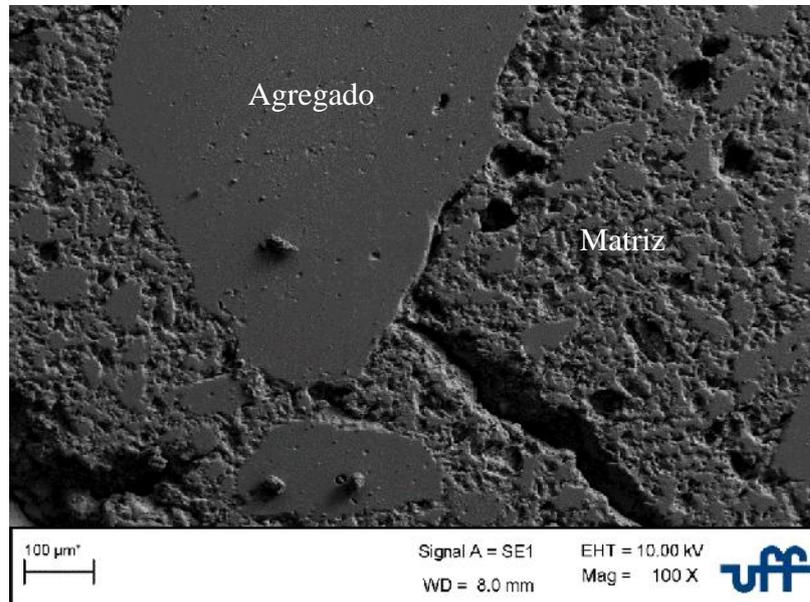
(a)



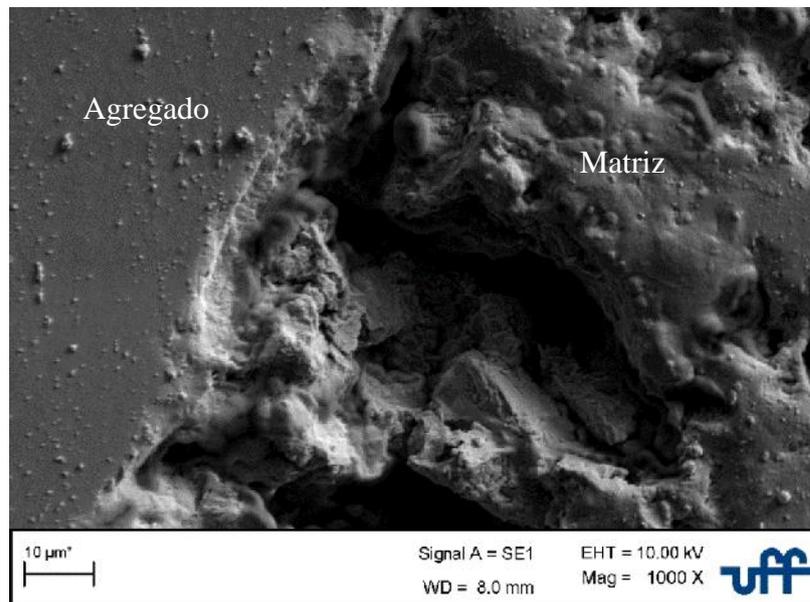
(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 30– Superfície lixada e polida de amostra sinterizada a 1400°C.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 5 - Análise dos componentes das amostras sinterizadas a 1000°C, 1300°C e 1400°C obtida por EDS.

Temperatura de sinterização (°C)	Componente	Alumínio (%wt)	Silício (%wt)	Oxigênio (%wt)
1000	Matriz	55.55	07.82	36.63
	Agregado	39.66	25.29	35.05
1300	Matriz	40.08	05.19	54.73
	Agregado	29.51	16.48	54.01
1400	Matriz	55.33	23.07	21.60
	Agregado	52.30	31.01	16.70

Fonte: Arquivo pessoal.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, foi possível concluir que a temperatura de queima afeta diretamente as propriedades do concreto, uma vez que o módulo de elasticidade e de ruptura melhoraram com o aumento da temperatura de queima. Os concretos queimados nas três temperaturas apresentaram boas características para sua aplicação, porém os queimados na temperatura de 1400°C propiciaram maiores valores de módulo de elasticidade e ruptura, podendo ser utilizado quando se necessita de um concreto com maior resistência mecânica.

As fases cristalinas encontradas nos concretos queimados a 1000°C, 1300°C e 1400°C foram: mulita, corundum e cristobalita, sendo a maior quantidade de mulita no concreto queimado a 1400 °C devido às transformações de fases em alta temperatura. Os resultados de EDS pontual, feita nas amostras confirmaram a presença dos elementos necessários para a formação das fases identificadas pela difratometria de raios X.

As análises de absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente não apresentaram variação significativa nos resultados, o que indica que, a partir de 1000°C, a microestrutura do material não sofre grandes variações com relação à essas propriedades.

O aumento da temperatura propiciou um material com maior rigidez, observado nos resultados de módulo de elasticidade e ruptura, logo a matriz apresentou ganho de resistência como um todo. Sendo assim, na análise de contagem de agregados, pôde-se confirmar que na temperatura de 1400°C, o material tornou-se mais resistente, pois foi observado uma maior porcentagem de agregados fraturados na superfície de fratura. Indicando que para que a trinca se propague, mais energia é exigida para conseguir passar pelos agregados e concluir a fratura total do corpo de prova.

As análises de topografia de superfície e perfil de rugosidade pelo microscópio confocal confirmaram que o aumento da temperatura de sinterização gerou um material mais resistente, refletindo numa menor rugosidade da superfície de fratura. As propriedades da matriz melhoraram, fazendo com que a mesma se equiparasse à resistência do agregado, tornando-se mais resistente à propagação da trinca.

As micrografias obtidas pelo MEV mostraram uma microestrutura com boa aderência, isto é, o agregado tem compatibilidade com a matriz, a fim de aumentar a resistência da mesma, e não de ser um ponto de fragilização. Essa afirmação pode ser sustentada pelos resultados de módulo de elasticidade e de ruptura, uma vez que a sinterização propiciou melhor resistência ao concreto em estudo.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, M.T.P.; SILVA, A.P.; CORRÊA, E.C.S.; CETLIN, P.R. Análise da capacidade de deformação do concreto: módulo de Young X módulo de deformação. In: **CBECiMat**, **17.**, 2006, Foz do Iguaçu, p.3672-3684.

ASKELAND, R. D., WRIGHT, J. W. **Ciência e engenharia dos materiais**. 2ªEd. Brasileira. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 651p.

ASTM: C 1198 – 91, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance, 2002.

ASTM: C133-94, Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, Philadelphia, v.15, 1994.

ASTM: E 1875 – 00, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance, 2002.

BARQUETE, A. L. C. **Avaliação da resistência à erosão de um concreto refratário antierosivo com aplicação na indústria petroquímica**. 2012, 68 f. Monografia (Escola de Engenharia de Lorena) Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

CALLISTER, Jr., William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ª Edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A.. Rio de Janeiro. 2016.

CARDOSO, L. R. **Concreto Refratário – Constituintes, propriedades e aplicações**. 2012, 79 f. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil). Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2012.

CHUNLIN, H., ZONGJIN, L. Micromechanical investigation of Portland cement paste. **Construction and Building Materials**. V.71 p. 44–52, 2014.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA A, H, A, **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**, Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP, 2010

FARIAS, R. M. C., MENEZES, R. R., OLIVEIRA, E. S., Fibras e nanofibras de mulita: Uma breve revisão, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 1 (2008) 01–11.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. 2016, 96 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2016.

GUEDES, L. F. N., GARCIA, M.T. D., CUNHA, J. N., DUARTE, L. T., BERTAGNOLLI, D. SILVA, L., HUGUENIN J. A. O., FERREIRA, E. A. Ellipsometric and mechanical characterization of nanostructured anodic oxide film formed on Ti-6Al-7Nb alloy. *J Solid State Electrochem.* v.20, p.2517–2523, 2016.

HERCULANO, G.E.G.C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: aplicações e propriedades**. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT: Rede Temática em Engenharia de Materiais - UFOP, CETEC, UEMG - Belo Horizonte, MG, 2007.

INDUJA, I.J., SEBASTIAN, M.T. Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, v.37, p.2143-2147, 2017.

ISMAEL, M. R., VALENZUELA, F. A. O., POLITO, L. A., PANDOLFELLI, V. C. Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal. *Cerâmica*, v.53, p.314-318, 2007.

KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. New York: J. Wiley & Sons, 1960, 781 p.

KRELING, A. **Estudo do efeito da espessura e da temperatura de recozimento nas propriedades ópticas e morfológicas de filmes finos de nitreto de silício**. 2015, 79 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2015.

LEE, W. E., VIEIRA, W., ZHANG, S., GHANBARI AHARI, K., SARPOOLAKY, H., Parr, C., Castable refractory concretes, **Int. Mater. Rev.** v.46, p.145–167, 2001.

Leica DCM3D Version 3.3 Manual. Leica Microsystems Wetzlar GmbH. 2012.

LUZ, A.P., GABRIEL, A.H.G., CONSONI, L.B., ANEZIRIS, C.G., PANDOLFELLI, V.C., Self-reinforced high-alumina refractory castables, **Ceramics International**, v.44, p.2364–2375, 2018.

LUZ, A.P., CONSONI, L.B., PAGLIOSA, C., ANEZIRIS, C.G., PANDOLFELLI, V.C., Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables, **Ceramics International**, v.44, p.10486–10497, 2018.

LUZ, A.P., BRAULIO, M.A.L., PANDOLFELLI, V.C., Refractory Castable Engineering. **Goller Verlag**, v.1, p.320–560, 2015.

MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C., Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão, **Cerâmica**, v.56, p.368-375, 2010.

MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C., Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários, **Cerâmica**, v.56 p.141-147, 2010.

OLIVEIRA, R., PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. **Cerâmica**, v.53, p.263-269, 2007.

OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C. Podem os dispersantes afetar as propriedades dos concretos refratários após a queima? **Cerâmica**, v. 55, p. 106-112, 2009.

RAAD, H. J. **Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de Concretos Refratários Aluminosos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Construção Civil). Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2008.

RAHMAN, S., FEUSTEL, U., FREIMANN, S. Structure description of the thermic phase transformation sillimanite–mullite. **Journal of the European Ceramic Society** v.21, p. 2471–2478, 2001.

RIBEIRO, G. C.; RESENDE, W. S.; RIBEIRO, S., Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate. **Ceramics International**, v.42, p. 19167-19171. 2016.

RIBEIRO, S., SANTOS, E.M.B., GARCIA, G.C.R., RODRIGUES, J.A., Elastic Work and Fracture Energy of Concretes made with Crushed Stones and Pebbles Aggregates. **Materials Science**, v. 636-637, p.1215-1221, 2010.

RIBEIRO, G. **Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário, contendo agregado contendo agregado de andaluzita, sinterizado em diferentes temperaturas.** 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

SANTOS, T. Jr., PINOLA, F.G., LUZ, A. P., PAGLIOSA, C., PANDOLFELLI, V.C., Al₂O₃-MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to in situ formation of phases with lamellar structure. **Ceramics International**, v.44, p. 8048–8056, 2018.

SHACKELFORD, J.F., DOREMUS, R. H. **Ceramics and glasse materials – Structure, Properties and Processing.** New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2008. 209 p.

SHARMA, S., NANDA, T., PANDEY, O.P. Effect of particle size on dry sliding wear behaviour of sillimanite reinforced aluminium matrix composites. **Ceramics International**, v.44, p.104–11, 2018.

SILVA, A. P., BOOHA, F., GARRIDO, L. AGLIETTI, E., PENA, P., BAUDIN, C. Young's modulus and hardness of multiphase CaZrO₃-MgO ceramics by micro and nanoindentation. **Journal of the European Ceramic Society**. V.38 p.2194–2201, 2018.

SOUZA, T. M.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Elastic modulus as a tool for magnesia hydration and refractory castables processing evaluation. **Cerâmica**, v.58 p. 301-312, 2012.

SKOOG, D, A., HOLLER, F,J., NIEMAN, T,A, **Difração de Raio X**, In:Princípios de Análise Instrumental: Editora Bookman, 5ª ed., 2002, p,257-260.

SMITH, F. W., HASHEMI, J. F. **Fundamentos de engenharia e ciencia dos materiais**. 5ª Ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 712 p.

VELEZ, K., MAXIMILIEN, S., DAMIDOT, D., FANTOZZI, G., SORRENTINO, F. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**. v.31 p. 555 ± 561, 2001.

ZANOTTO, E. D., MIGLIORY Jr., A. R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v.37, n.247, p.7-16, 1991.