



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE AGREGADOS ELETROFUNDIDOS
PARA UTILIZAÇÃO EM REFRAATÓRIOS PARA A ZONA DE
QUEIMA DE FORNOS DE CIMENTO**

LUÍS LEONARDO HORNE CURIMBABA FERREIRA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO
2006



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE AGREGADOS ELETROFUNDIDOS
PARA UTILIZAÇÃO EM REFRAATÓRIOS PARA A ZONA DE
QUEIMA DE FORNOS DE CIMENTO**

LUÍS LEONARDO HORNE CURIMBABA FERREIRA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO
2006

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais Onivaldo Horne Ferreira e Marlene Curimbaba Ferreira que apesar de nunca terem tomado conhecimento do desenvolvimento do mesmo foram os principais responsáveis pela minha educação e formação. Dedico também este trabalho ao meu irmão Rafael, motivo de orgulho e referência pela perspicácia, inteligência e por aquilo que muitas vezes não consigo ser. Em especial dedico à minha esposa Lucimara que sempre acreditou na minha capacidade e me apoiou em momentos difíceis. Dedico a estas pessoas todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

À Elfusa Geral de Eletrofusão LTDA por ter permitido a realização deste trabalho, ao prof. Dr. João Baptista Baldo (DEMa/UFSCar) que auxiliou na idealização do projeto, ao prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues (DEMa/UFSCar) pela discussão de resultados e por abrir as portas do GEMM para a realização de alguns ensaios de caracterização, à prof^a. Dra. Ana Helena Bressiani (IPEN) pela condução de vários ensaios paralelos e pela discussão de algumas das microestruturas obtidas, ao Dr. Waldir de Souza Resende (IBAR) pela confecção dos tijolos refratários e discussão de resultados, ao eng. Paulo Roberto Amaral (Elfusa) pela condução de grande parte dos ensaios exploratórios e identificação das fases nos difratogramas de raios X, aos srs. Ricardo Ibanhez e Fábio Eduardo Matos Hernandez (Elfusa) pela condução da maioria dos ensaios de caracterização, ao sr. Sérgio D'Amálio (Elfusa) pela condução de todas as análises químicas e de difração de raios X, ao técnico Celso Vieira de Moraes (IPEN) pela realização das microscopias eletrônicas de varredura e à Ana Paula Ferreira Martins (Elfusa) pelo grande auxílio prestado na preparação final desta tese.

DESENVOLVIMENTO DE AGREGADOS ELETROFUNDIDOS PARA UTILIZAÇÃO EM REFRAATÓRIOS PARA A ZONA DE QUEIMA DE FORNOS DE CIMENTO

Luís Leonardo Horne Curimbaba Ferreira

RESUMO

Os agregados eletrofundidos são largamente utilizados para a produção de refratários tendo em vista a melhoria geral de propriedades propiciada pelo emprego dos mesmos. Neste trabalho projetaram-se agregados eletrofundidos adequados para aplicação em refratários para a zona de queima de fornos de cimento. Para o projeto dos mesmos foi realizada inicialmente uma avaliação a alta temperatura das reações que ocorrem entre as fases refratárias e as fases presentes no clínquer de cimento Portland, visando identificar os sistemas refratários mais promissores. Em seguida foram realizadas eletrofusões de matérias primas pertencentes a estes sistemas, visando a obtenção de diferentes composições de agregados, cujas características foram avaliadas. A última etapa do desenvolvimento envolveu a escolha de alguns agregados para a formulação de refratários para a zona de queima de fornos de cimento; medindo e comparando as propriedades dos tijolos obtidos com um tijolo refratário padrão de magnésia-espinélio. Agregados pertencentes ao sistema $MgO - TiO_2 - CaO$, mais especificamente ao triângulo de compatibilidade formado pelas fases $MgO - Mg_2TiO_4 - CaTiO_3$, mostraram características adequadas para o desenvolvimento de refratários para a zona de queima de fornos de cimento.

DEVELOPMENT OF ELECTROFUSED AGGREGATES FOR USE IN REFRACTORIES FOR THE BURNING ZONE OF CEMENT KILNS

Luís Leonardo Horne Curimbaba Ferreira

ABSTRACT

Electrofused aggregates are largely used in refractory production due to the better performance reached when they are employed. In this work electrofused aggregates were designed for application in refractories for the burning zone of cement kilns. Initially reaction evaluation was conducted aiming the identification of the most prone refractory systems when single refractory phases react with Portland cement phases at high temperatures. In the next step, raw materials of the best refractory systems were electrofused to generate different aggregate compositions. The electrofused aggregates properties were evaluated and the classified ones were used to produce refractory bricks for the burning zone of cement kilns. General characteristics of these bricks were measured and compared with a standard magnesia-spinel refractory. Aggregates of the system $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{CaO}$, more specifically aggregates belonged to the compatibility triangle $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{CaTiO}_3$, showed suitable characteristics for development of refractories for the burning zone cement kilns.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. A Indústria do Cimento	4
2.2. A Produção do Cimento	5
2.3. Fornos de Cimento	9
2.4. Reações de Alta Temperatura	12
2.5. Mecanismos de Desgaste dos Refratários nos Fornos de Cimento	19
2.5.1. Infiltração de Sais Alcalinos, Alcalinos Terrosos e Elementos Traço	22
2.5.2. Infiltração de Fases Líquidas de Clínquer	28
2.5.3. Fenômenos de Oxi-Redução	32
2.5.4. Solicitações Térmicas (Superaquecimento)	34
2.5.5. Solicitações Mecânicas	34
2.6. Os Refratários para as Zonas de Transição e Queima de Fornos de Cimento	41
2.7. Os Agregados Refratários e suas Propriedades	52
2.8. O Processo de Eletrofusão e os Agregados Eletrofundidos	62
2.9. A Influência das Propriedades dos Agregados nas Propriedades dos Refratários	67
3. MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1. Avaliação de Sistemas Refratários	71
3.1.1. Difração de Raios-X	74
3.2. Obtenção e Caracterização dos Agregados	75
3.2.1. Densidade de Massa Aparente e Porosidade Aparente	80
3.2.2. Massa Específica Real	81
3.2.3. Ensaio de Esmagamento	81
3.2.4. Resistência ao Choque Térmico	83
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a EDS	83
3.2.6. Análise Química	84
3.3. Avaliação de Refratários para a Zona de Queima de Fornos de Cimento	85
3.3.1. Resistência ao Ataque de SO _x em Atmosfera Redutora	86
3.3.2. Resistência ao Dano por Choque Térmico	87
3.3.3. Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente da Parte Sólida, Absorção de Água e Porosidade Aparente	88
3.3.4. Massa Específica Real e Porosidade Total	89
3.3.5. Módulo Elástico	90
3.3.6. Coeficiente de Dilatação Térmica	90
3.3.7. Aderência à Colagem	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1. Avaliação de Sistemas Refratários	93
4.1.1. Sistema MgO – CaO – SiO ₂	94
4.1.2. Sistema MgO – CaO – Al ₂ O ₃	98
4.1.3. Sistema MgO – CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃	100
4.1.4. Sistema MgO – CaO – Fe ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	103
4.1.5. Sistema MgO – CaO – SiO ₂ – Fe ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	105

4.1.6. Sistema CaO – TiO ₂	105
4.1.7. Sistema CaO – TiO ₂ – SiO ₂	106
4.1.8. Sistema CaO – Al ₂ O ₃ – TiO ₂ e CaO – Al ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃ – TiO ₂	109
4.1.9. Sistema MgO – CaO – TiO ₂	109
4.1.10. Sistema MgO – CaO – SiO ₂ – TiO ₂	110
4.1.11. Sistemas MgO – CaO – Al ₂ O ₃ – TiO ₂ e MgO – CaO – Al ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	112
4.1.12. Sistemas Promissores	113
4.2. Caracterização dos Agregados	114
4.2.1. Seleção de Agregados	143
4.3. Avaliação de Refratários para a Zona de Queima de Fornos de Cimento	147
5. CONCLUSÕES	161
ANEXO A – FASES DO CIMENTO PORTLAND	164
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

LISTA DE SÍMBOLOS

Θ – ângulo de contato
 α – coeficiente de expansão térmica
 ν – módulo de Poisson
 ψ – raio da espécie que está difundindo
 σ – tensão para início de propagação da trinca
 γ – tensão superficial da fase líquida
 η – viscosidade da fase líquida
 $\Delta\alpha$ – diferença em coeficientes de dilatação térmica entre matriz e inclusão
 σ^* – resistência ao impacto
 $\rho_{\text{água}}$ – densidade da água
 ρ_b – densidade solta
 σ_f – tensão de ruptura em ensaio de flexão a 4 pontos
 α_i – coeficiente de expansão térmica do componente i
 ρ_i – densidade do componente i
 $\nu_{\text{inclusão}}$ – módulo de Poisson da inclusão
 Δl – diferença entre as distâncias entre apoios inferiores e superiores
 ν_{matriz} – módulo de Poisson da matriz
 ΔP – diferença de pressão de sucção da capilaridade
 γ_s – energia necessária para a geração de duas novas superfícies
 ΔT – diferença de temperaturas
 γ_{wof} – trabalho de fratura
A – Al_2O_3
A – constante empírica
Abs – absorção de água
ASM – Módulo Sulfato-Álcalis
B – constante empírica
b – largura do corpo-de-prova
C – CaO
 C_{12}A_7 – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (mayenita)
 C_2AS – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (guelenita)
 C_2F – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
 C_2MF – $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{O}_6$
 C_2MS_2 – $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (arkemanita)
 C_2S – Ca_2SiO_4 (belita)
 C_3A – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
 C_3MA_2 – $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$
 C_3MS_2 – $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (mervinita)
 C_3S – Ca_3SiO_5 (alita)
 C_3T_2 – $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$
 $\text{C}_4(\text{A},\text{Cr})\text{F}$ – $\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
 $\text{C}_4\text{A}_3.\text{SO}_3$ – $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$
 C_4AF – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (brownminerita)
 C_4AMS_3 – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$ (melilita)
 $\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_2$ – $\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4$
CH – $\text{Ca}(\text{OH})_2$
CMS – CaMgSiO_4 (monticelita)
CT – CaTiO_3 (peroviskita)
CTS – CaTiSiO_5

D – difusividade iônica na fase líquida
D₀ – constante
D_a – densidade de massa aparente
dL/dt – taxa de penetração da fase líquida
D_{max} – porcentagem máxima de expansão
D_r – massa específica real
E – módulo elástico
E₀ – módulo elástico para o corpo cerâmico sem poros
E_d – módulo de elasticidade dinâmico
E_{inclusão} – módulo elástico da inclusão
E_{matriz} – módulo elástico da matriz
F – Fe₂O₃
F_i – fração em peso do componente i
FST – fator de sensibilidade de tensão
h – altura do corpo-de-prova
IRCT – índice de resistência ao choque térmico
K – constante de Boltzmann
K – K₂O
KAS₂ – K₂Al₂Si₂O₈ (calsilita)
KAS₄ – K₂Al₂Si₄O₁₂ (leucita)
KAS₆ – K₂Al₂Si₆O₁₆ (feldspato potássico)
K_{forno} – fator de ovalidade do forno
K_i – módulo de compressibilidade do componente i
L – profundidade de penetração da fase líquida
M – MgO (periclásio)
M₂S – Mg₂SiO₄ (forsterita)
M₂T – Mg₂TiO₄ (quandillita)
MA – MgAl₂O₄ (espinélio)
Me_a – massa específica aparente
Me_s – massa específica aparente da parte sólida
m_r – massa de material passante pela malha de 10 mesh
m_i – massa imersa
m_s – massa seca
m_t – massa de material esmagado
MT – MgTiO₃
m_u – massa úmida
Pa – porosidade aparente
P_{inclusão} – pressão hidrostática na inclusão
P_{max} – carga de ruptura
Po – fração volumétrica de porosidade
p_r – tensão radial
Pt – porosidade total
p_t – tensão tangencial
Q – Ca₂₀Al₂₆Mg₃Si₃O₆₈
Q – Energia de ativação
R – constante geral dos gases
r – raio da capilaridade
R^{'''} – resistência ao dano por choque térmico (materiais com pequeno comprimento de trinca inicial)
RC – resistência à compressão a frio
R_{crítico} – tamanho crítico da inclusão

r_{dist} – distância do centro da inclusão

RE – resistência ao esmagamento

Rh'''' – relação entre a energia para propagação de trinca até 50% de redução da carga pela energia elástica

$R_{inclusão}$ – raio da inclusão

R_{st} – resistência ao dano por choque térmico (materiais com trincas iniciais longas e baixa resistência mecânica)

S – SiO_2

T – temperatura

T_0 – temperatura máxima de expansão

V_f – volume de gás hélio utilizado para preencher a câmara do picnômetro com material

V_i – volume de gás hélio utilizado para preencher a câmara do picnômetro sem material

1. INTRODUÇÃO

Os refratários são produtos capazes de resistirem a altas temperaturas sem se deformarem, fundirem ou amolecerem, possuindo propriedades físico-químicas adequadas para aplicação em diferentes equipamentos e sistemas. Pode-se dizer que sem os materiais refratários a maior parte dos desenvolvimentos tecnológicos e científicos dos últimos 100 anos não teria ocorrido. Segundo dados recentes [1], existem atualmente no mundo cerca de 2000 empresas, produzindo aproximadamente 40 milhões de toneladas de diferentes tipos de refratários por ano.

O maior cliente da indústria de refratários é a siderurgia, consumindo 70% de toda a produção mundial. As indústrias de cimento e cal ocupam a segunda posição com cerca de 7%, conforme mostrado na figura 1.1.

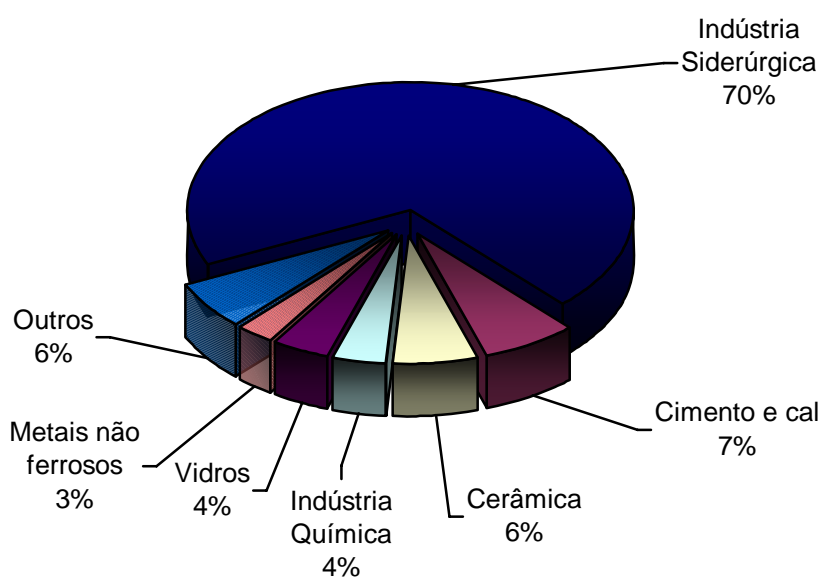


Figura 1.1 – Divisão mercadológica dos produtos refratários [1].

Um ponto interessante a ser destacado diz respeito ao consumo de refratários por tonelada de produto produzido. Quando se avalia o desenvolvimento histórico do consumo de refratários mundial, percebe-se claramente uma redução do consumo específico em todos os ramos de atividade, conforme mostrado no gráfico da figura 1.2. Tal redução é devida à melhoria tecnológica dos refratários e a processos produtivos mais bem

controlados, com a implementação de sistemas computadorizados e maior domínio das novas tecnologias.

Em alguns países o consumo específico parece ter atingido valores estáveis, sendo que um aumento na produção de refratários estaria vinculado apenas a um aumento na demanda de produtos provenientes das indústrias de seus principais mercados consumidores. Desta forma, os mercados emergentes podem ocupar lugar de destaque. O Brasil, por exemplo, apresenta valores específicos de consumo de refratários comparáveis a países como Japão e Alemanha [2, 3], mostrando claramente a qualidade do refratário nacional quando comparado com outros países. Contudo, o Brasil ainda possui um longo caminho a percorrer até atingir níveis de consumo per capita de aço, cimento, produtos petroquímicos e vidro, similares aos dos países desenvolvidos. Se fosse possível ignorar o cenário político nacional, que influencia de maneira significativa as decisões das empresas, poder-se-ia afirmar que a indústria de refratários possui um mercado bastante promissor.

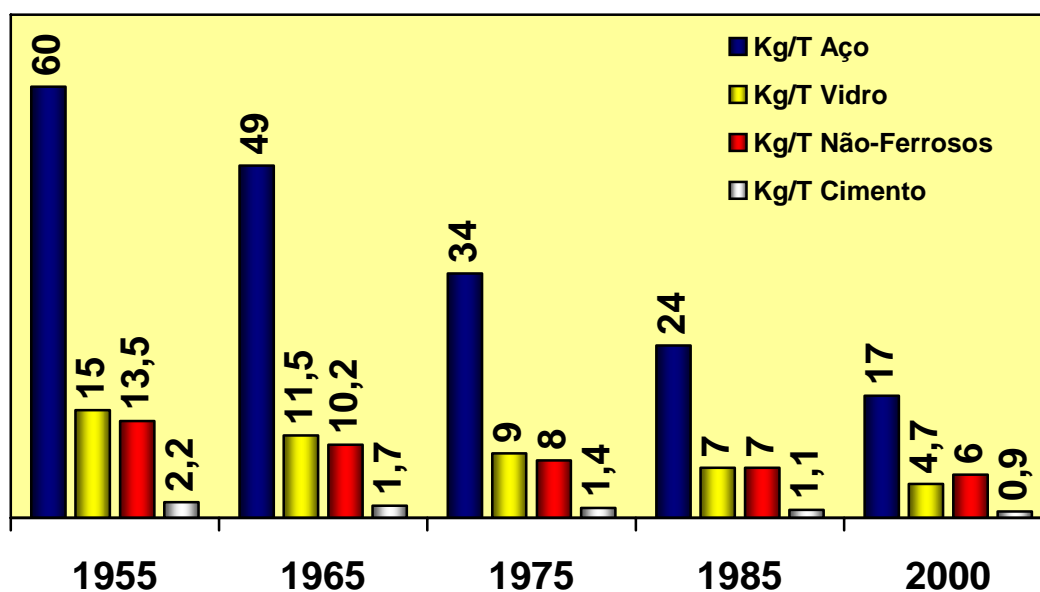


Figura 1.2 – Evolução do consumo de refratários por indústria [1].

De maneira similar aos refratários; as matérias primas que os constituem acompanham de perto seu desenvolvimento. Percebe-se de forma clara a migração de matérias primas naturais para matérias primas sintéticas na sua formulação. O refratário passou a incorporar um grande número de materiais

de origens distintas em sua composição, sendo que a utilização inicial de materiais cerâmicos como óxidos e carbetos deu lugar a materiais metálicos e poliméricos, propiciando microestruturas intrincadas e complexas. Atualmente refratários utilizados em convertedores LD, por exemplo, incorporam além das fases cerâmicas, materiais orgânicos e metálicos de forma a propiciar melhoria geral das propriedades. Cada componente tem papel distinto no refratário e atua conforme solicitação específica [4].

Em termos de constituição, os refratários são compostos normalmente por uma fração de materiais pouco reativos, denominados agregados; e uma fração fina e reativa com maior área específica, denominada matriz. Uma vez que a matriz é a região mais reativa do sistema, a maioria dos estudos em refratários tem como objetivo avaliá-la e aprimorá-la, visando melhoria geral de propriedades. Pouca atenção é dada à fração menos reativa, sendo quase que insignificante a quantidade de trabalhos técnicos que abordam a influência dos agregados no desempenho geral dos refratários. Acredita-se que o correto conhecimento das propriedades dos agregados poderia auxiliar de maneira significativa o projeto de refratários com melhores características. Desta forma, a engenharia de microestrutura deveria focar não apenas a interação matriz – agregado, mas também no projeto do agregado refratário.

A produção de agregados por processo de eletrofusão abre enormes perspectivas para o projeto de agregados com propriedades otimizadas para determinado tipo de aplicação. O projeto do agregado, levando-se em consideração a incorporação de uma segunda ou mais fases pode trazer melhoras significativas de desempenho. Neste trabalho projetam-se agregados eletrofundidos para aplicação em refratários para a zona de queima de fornos de cimento. Um estudo termodinâmico é inicialmente realizado, visando identificar as fases mais promissoras frente reação à alta temperatura com o clínquer de cimento Portland. Em seguida são realizadas eletrofusões dos sistemas mais promissores, avaliando-se as características de cada agregado obtido e por fim, alguns agregados são utilizados para a formulação de refratários para a zona de queima de fornos de cimento; comparando as propriedades dos tijolos obtidos com um tijolo refratário padrão de magnésia-espinélio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Indústria do Cimento

O cimento de silicato de cálcio, mais conhecido como cimento Portland, é um material inorgânico, pulverulento e quando misturado com água gera fases hidratadas que conferem resistência mecânica suficiente para aplicações de engenharia. A primeira patente data de 1824, sendo atribuída ao empreendedor Joseph Aspdin, que após misturar calcário (CaCO_3) com argila e aquecer a 1500°C , adicionou água ao sistema e constatou a geleificação da pasta à temperatura ambiente [5].

O intensivo uso do cimento Portland e de suas misturas se tornam possíveis devido à abundância e ao baixo custo das matérias primas utilizadas no processo. A produção mundial de cimento está estimada em aproximadamente 1.700 milhões de toneladas por ano, sendo que o Brasil contribui com apenas 2,4% deste valor, cerca de 40 milhões de toneladas por ano. A figura 2.1 mostra a evolução da produção nacional e mundial de cimento no final do século XX [6].

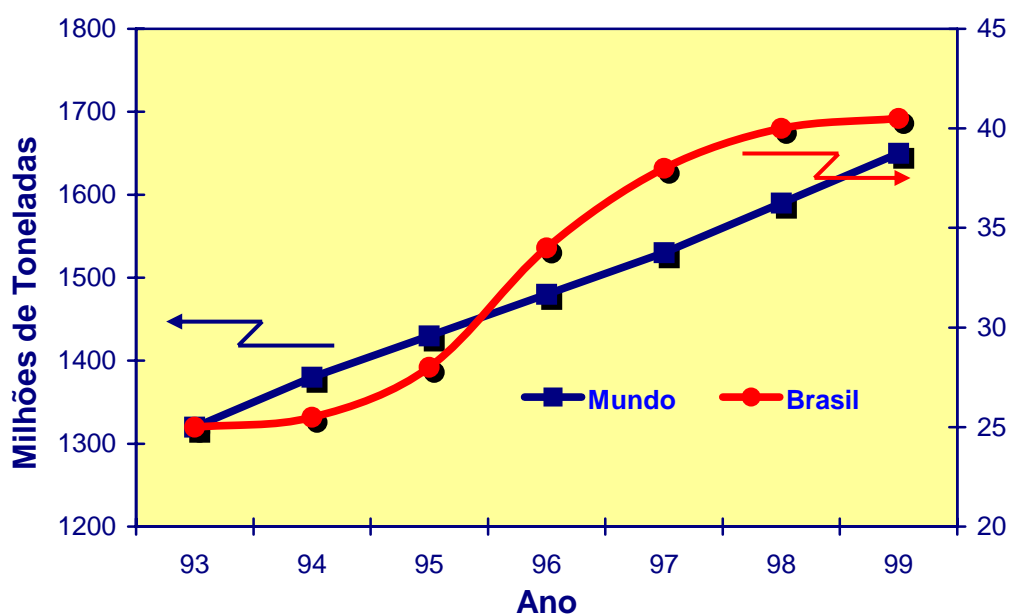


Figura 2.1 – Variação da produção mundial e nacional de cimento [6].

2.2. A Produção do Cimento

O cimento Portland é produzido a partir do aquecimento de uma mistura de calcário e argila ou outros materiais de composição e reatividade semelhantes, submetidos a um aquecimento a temperaturas na ordem de 1450°C. O resultado deste processo é um produto fundido parcialmente e que recebe a denominação de clínquer. Este, por sua vez, é finamente moído, recebendo a adição de outros materiais como gesso e pozolanas, visando o controle e melhoria de propriedades. A composição típica do clínquer é de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros componentes que proporcionam a obtenção das fases anidras principais, denominadas alita e belita. No presente texto, tanto alita como belita serão entendidas como compostos impuros constituídos majoritariamente por Ca₃SiO₅ (C₃S) e Ca₂SiO₄ (C₂S) respectivamente. Para um melhor entendimento das fases do cimento Portland ver ANEXO A.

A produção do cimento envolve a utilização de matérias primas como calcário, argila, areia e bauxita que propiciam a obtenção tanto do C₃S e C₂S como do aluminato tricálcico Ca₃Al₂O₆ (C₃A). No diagrama de equilíbrio do sistema CaO – Al₂O₃ – SiO₂ o cimento Portland fica situado na região 1 da figura 2.2. A adição de Fe₂O₃ no sistema também se faz necessária, visando redução da temperatura de reação [7, 8]. Desta forma, a aluminoferrita tetracálcico Ca₄Al₂Fe₂O₁₀(C₄AF) também surge no cimento como fase secundária juntamente com o C₃A.

O processo de obtenção do cimento Portland envolve uma etapa inicial de obtenção do clínquer e uma etapa posterior de adição de sulfato de cálcio, visando controle da hidratação inicial do cimento. Caso não haja adição do sulfato de cálcio, o C₃A reagiria prontamente com a água, ocasionando endurecimento prematuro e irreversível. O sulfato de cálcio, na forma de gesso (CaSO₄ . 2H₂O), hemiidrato (CaSO₄ . 1/2H₂O) ou anidrita (CaSO₄), tem seus íons sulfato dissolvidos rapidamente o que diminui a solubilidade do C₃A em água. O primeiro produto a se formar nestas condições é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita; com a continuidade do processo de hidratação e após o consumo dos íons sulfato, a

etringita torna-se instável e é gradativamente convertida em monossulfoaluminato de cálcio hidratado, um dos produtos finais de hidratação do cimento Portland [9].

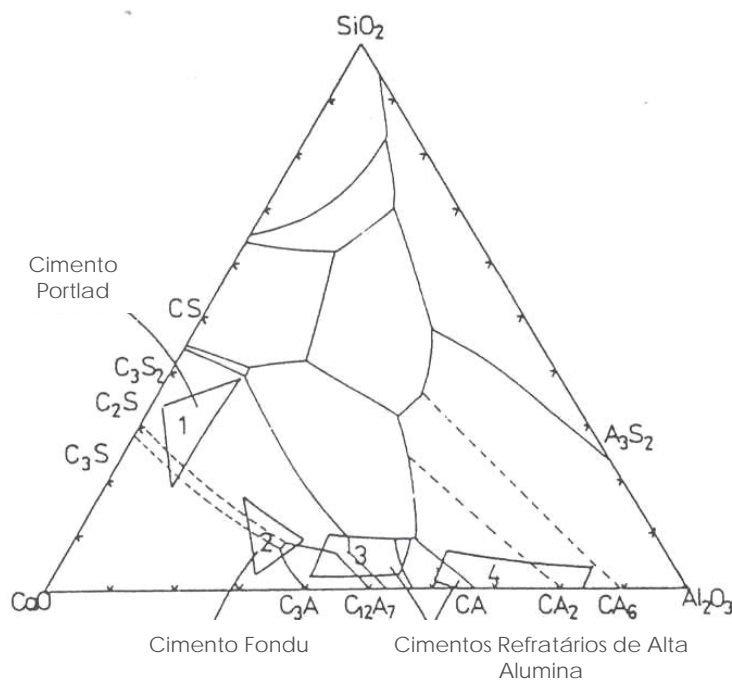


Figura 2.2 – Localização da região do cimento Portland no ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [8].

O clínquer do cimento Portland é o produto final de uma tecnologia altamente complexa de piroprocessamento que transforma as matérias primas ricas em SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 em fases de silicatos de cálcio e de aluminato de cálcio / ferro.

O aumento crescente do custo da energia e as pressões cada vez maiores de grupos ambientalistas possibilitaram a introdução de outras matérias primas no processo produtivo. A cálcia, por exemplo, pode ser provida por escória de alto-forno, diminuindo o gasto energético, pois não precisa ser descarbonatada. Quanto aos combustíveis utilizados no processo de produção do cimento Portland, destacam-se: o coque pulverizado, óleo, gás natural e carvão. Combustíveis alternativos também são utilizados em larga escala como pneus, casca de arroz e serragem de madeira. A natureza do combustível utilizado na obtenção do clínquer exerce papel primordial nas

Do ponto de vista termodinâmico, quanto maior for a quantidade de fase intercrystalina, menor será a temperatura de queima, mas, do ponto de vista da fabricação, a quantidade ótima de fase intercrystalina que propicia reações a temperaturas adequadas para menor consumo energético tem que estar entre 12 a 20% da massa total das fases do clínquer.

Caso a fase líquida esteja presente em demasia, o que pode vir a ocorrer por um fenômeno de superaquecimento, ela pode exsudar dos silicatos. Este processo ocasiona o fechamento gradual do forno devido à formação de um anel que restringe sua abertura. Este anel é formado pela fase líquida exsudada e resulta em um ataque pronunciado do revestimento refratário [11]. Por outro lado, se existir uma quantidade insuficiente da fase líquida, a difusão dos íons Ca^{2+} no C_2S é dificultada, ocasionando menor quantidade de C_3S e mais CaO não combinado no clínquer. Além do fato do CaO não apresentar propriedade de pega hidráulica, o clínquer resultante é muito abrasivo, provocando desgaste rápido do refratário na zona de transição inferior do forno.

Para o controle do processo de formação de clínquer, foram estabelecidos parâmetros químicos que possibilitam uma homogeneidade no produto, garantindo uma composição mineralógica estreita. Estes parâmetros são listados na tabela 2.1 [12].

Tabela 2.1 – Parâmetros químicos utilizados na indústria de cimento [12].

Fator de Saturação de Cal	$\frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Módulo de Sílica	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
Módulo de Alumina	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
Módulo Hidráulico	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$

O fator de saturação de cal estabelece as quantidades de alita e belita formadas em um clínquer. Quando este valor é igual a 88, estas quantidades são iguais. Entre 88 e 100, ocorre uma maior formação de alita; valores superiores a 100 fornecem cal livre no clínquer e valores abaixo de 88

propiciam a formação de maiores quantidades de belita. O valor ideal do fator de saturação de cal encontra-se próximo a 94%; contudo, o uso de carvão mineral como combustível em substituição ao óleo levou este valor ideal para 110% de modo a compensar a influência das cinzas sílico-aluminosas [13].

O módulo de sílica estabelece a quantidade de alita e belita, conteúdo de fase líquida e temperatura máxima de queima. O valor normalmente encontrado situa-se entre 2,2 e 2,6, valores superiores propiciam a formação de maiores quantidades de alita e belita, diminui a quantidade de fase líquida e eleva a temperatura de formação de clínquer. Módulo de sílica inferior a 2,2 favorece a formação de clínquer, mas afeta a resistência mecânica do cimento. Por outro lado, propicia a formação de colagem protetora dos tijolos refratários que consiste basicamente em uma camada de clínquer aderida ao revestimento que garante certa proteção ao refratário contra o ambiente agressivo da zona de queima dos fornos [12].

O módulo de alumina controla a composição e a viscosidade da fase líquida formada. Quanto menor o valor do módulo de alumina, menor a viscosidade da fase líquida formada, maior a quantidade de alita, C_4AF e menor a quantidade de belita e C_3A . Os valores ideais do módulo de alumina situam-se entre 1,4 e 1,6 [12].

O módulo hidráulico estabelece a produção de cimentos de boa qualidade. Valores entre 1,7 e 2,4, favorecem a produção de cimentos de boa qualidade. Valores superiores a 2,4 levam a um maior consumo de energia e comprometem a resistência mecânica do cimento [12].

2.3. Fornos de Cimento

No início da produção do cimento Portland existia uma grande variedade de fornos sendo utilizados. Fornos shaft (forno de cuba) e anulares foram inicialmente utilizados sendo que o primeiro forno rotativo de cimento surge apenas em 1899 em Hanover na Alemanha com capacidade produtiva entre 80 e 100 toneladas por dia. A partir de 1905 os fornos rotativos começaram a ficar mais comuns nas indústrias de cimento, mas ainda

apresentavam baixa eficiência térmica [14]. Foi somente em 1928 que Lellep procurou associar a eficiência térmica de transferência de calor por condução dos fornos shaft com as excelentes características de transferência de calor por radiação dos fornos rotativos, criando os fornos Lepol. Estes fornos são constituídos de uma grelha, utilizada para secagem e calcinação parcial, e um pequeno forno rotativo, onde uma camada de matéria prima de 15 a 20 cm de espessura é transformada em clínquer. Na década de 70 os fornos Lepol foram abandonados, dando lugar aos fornos rotativos associados com pré-aquecedores de suspensões secas. Atualmente estima-se que apenas 10% da produção mundial de cimento sejam realizadas neste tipo de forno [15].

Os fornos rotativos são os mais utilizados, pois permitem alta produtividade. Dependendo do teor de umidade das matérias primas empregadas no processo, os fornos rotativos podem ser classificados em quatro tipos: fornos de via úmida, semi-úmida, semi-seca e seca. Os fornos para via seca são aqueles que apresentam melhores relações de custo/benefício, envolvendo sistemas de pré-aquecimento e pré-calcinação.

O pré-aquecimento é realizado em torres de ciclone revestidas de material refratário; sistemas com até seis torres de aquecimento são possíveis de serem encontrados [16].

Os pré-calcinadores da indústria de cimento aumentaram a produtividade dos fornos, pois parte do processo de calcinação passou a ser realizado dentro de uma unidade específica, com aproveitamento dos gases de combustão. Por outro lado, os fornos de cimento passaram a ficar mais susceptíveis às flutuações na temperatura de operação, devido a não continuidade da carga de alimentação [17].

A pré-calcinação pode ser realizada de três formas distintas, conforme segue:

- 1) Fornos com pré-aquecedores convencionais, onde cerca de 10 a 20% do combustível é introduzido no tubo ascendente dos ciclones. Neste caso específico diz-se que a pré-calcinação é limitada.
- 2) Fornos com pré-calcinadores propriamente ditos, onde cerca de 20 a 40% do combustível é introduzido no duto ascendente. O excesso de ar

do forno rotativo é utilizado neste caso para combustão. Este tipo de pré-calcinador é denominado AT (Air Through).

- 3) Fornos com pré-calcinador, onde cerca de 45 a 65% do combustível é utilizado. Neste caso específico o ar comburente é introduzido por um duto separado (ar terciário). Este tipo de pré-calcinador é denominado AS (Air Separated).

Os pré-calcinadores do tipo AS podem utilizar somente ar terciário ou combinado com os gases de saída do forno rotativo. No primeiro caso diz-se que o pré-calcinador possui linhas separadas SLC (Separate Lines Calcinator), enquanto no segundo caso o pré-calcinador é em linha ILC (In-Line Calcinator).

Nos fornos rotativos inicialmente existe uma zona de calcinação com temperaturas que variam de 650 a 900°C. Nesta zona a carga leva aproximadamente 28 minutos para atravessar, ocorrendo desidratação da argila e a descarbonatação do calcário. Em seguida as matérias primas passam por uma zona de transição superior, com tempo estimado de 5 minutos e com temperaturas que variam entre 900 e 1300°C. Nesta região ocorre a maioria das reações exotérmicas e há a formação de fase líquida. A terceira região do forno de cimento é denominada de zona de queima ou de sinterização, dura aproximadamente 10 minutos e atinge temperaturas na ordem de 1420°C. Nesta zona ocorre sinterização via fase líquida e a formação do clínquer; há uma redução gradativa da quantidade de belita e conseqüente aumento de alita. A última região do forno é a zona de transição inferior, com duração aproximada de 2 minutos e na qual se inicia o processo de resfriamento do clínquer [18].

Associada à tecnologia dos pré-aquecedores e pré-calcinadores, novas melhorias têm sido efetuadas no processo de produção do clínquer, das quais se destacam: a utilização de fluxo cruzado nos ciclones e a utilização de fornos rotativos curtos. A tabela 2.II apresenta os valores obtidos de consumo de energia para as diversas melhorias efetuadas no processo [19], enquanto a tabela 2.III apresenta dados comparativos entre os diversos processos de fabricação de cimento [20].

Tabela 2.II – Tendência de consumo de calor em fornos rotativos de cimento [19].

Sistema	KJ/Kg de Clínquer Produzido	Kcal/Kg de Clínquer Produzido
Pré-aquecedor com 4 etapas + pré-calcinador	3.220 – 3.270	770 – 780
Pré-aquecedor com 5 etapas + pré-calcinador	3.100 – 3.140	740 – 750
Pré-aquecedor com 5 etapas + pré-calcinador + Forno Curto	3.010 – 3.060	720 – 730
Pré-aquecedor com 5 etapas + pré-calcinador + fluxo cruzado	2.970 – 3.010	710 – 720

Tabela 2.III – Comparativo entre os diversos processos de produção de clínquer [20].

Processos	Relação Comprimento: Diâmetro	Consumo de Calor (KJ) por Quilo de Clínquer	Produção Diária em Toneladas
Via Úmida	33:1	5500 a 6000	200 a 2000
Lepol Via Seca	16:1 a 20:1	4500	1000 a 2000
Via Seca + Pré-Aquecedor	16:1	3000	800 a 4000
Via Seca + Pré-Aquecedor + Pré-Calcinador	11:1 a 17:1	2900 a 3100	2000 a 10000

2.4. Reações de Alta Temperatura

As principais reações que ocorrem na formação do clínquer são convencionalmente divididas em três grupos principais:

- ✓ reações abaixo de 1300°C;

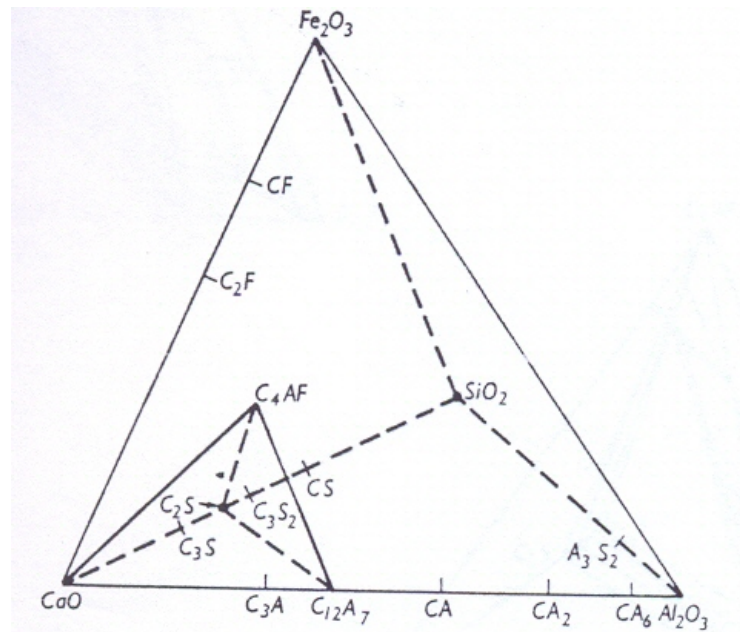
- ✓ reações de formação de clínquer entre 1300 e 1450°C;
- ✓ reações durante o resfriamento do clínquer.

Como o interesse maior deste estudo está na zona de queima, serão abordadas apenas as reações que ocorrem entre 1300 e 1450°C.

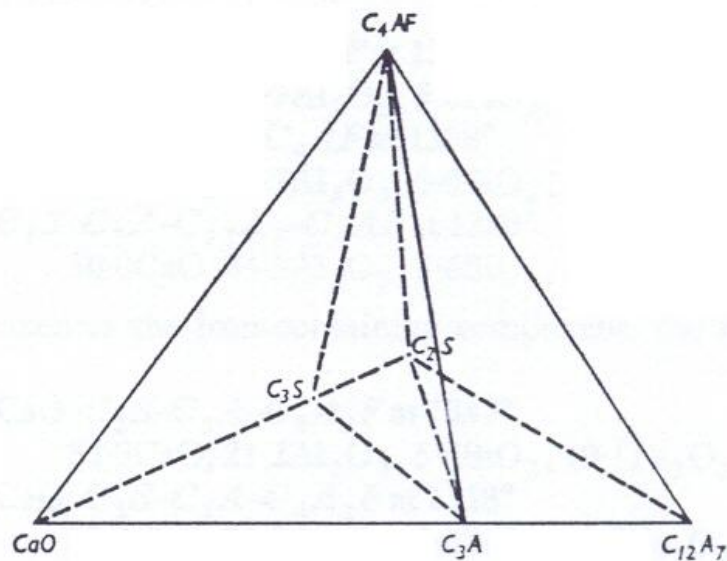
A partir de 1300°C as reações ocorrem na presença de quantidades apreciáveis de fase líquida e compreendem:

- 1) Fusão das fases ferritas, aluminato e parte da belita.
- 2) Formação de compostos nodulares.
- 3) Reação da cal livre, sílica não reagida e parte da belita, formando alita.
- 4) Transformação polimórfica da α -belita.
- 5) Recristalização e crescimento dos cristais de alita e belita.
- 6) Evaporação de voláteis.

Seria praticamente impossível estudar as reações que ocorrem a altas temperaturas sem conhecimento prévio do sistema quaternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uma vez que mais de 95% do clínquer do cimento Portland é constituído destes óxidos. Um trabalho bastante intenso neste sistema foi realizado por Lea [21] que julgou mais conveniente estudá-lo em uma subdivisão composta das fases $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$, por representar melhor a região de composições do clínquer. A figura 2.4 mostra o sistema quaternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com a subdivisão de estudo de Lea.



(a)



(b)

Figura 2.4 – Sistemas (a) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ mostrando as fases de interesse [21].

Os diagramas de equilíbrio do sistema $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ são apresentados com maiores detalhes nas figuras 2.5, 2.6 e 2.7. Os pontos invariantes mais importantes no sistema são apresentados na tabela 2.IV. Considerando os dois ternários principais do sistema, $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_4\text{AF}$ e $\text{C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$, ter-se-ia os pontos invariantes da tabela 2.V.

Tabela 2.IV – Pontos invariantes do sistema CaO–C₂S–C₁₂A₇–C₄AF [21].

Fases em Equilíbrio	Composição em Óxidos (% em peso)	Temperatura (°C)
CaO–C ₃ S–C ₃ A–C ₄ AF	55,0 CaO, 22,7 Al ₂ O ₃ , 5,8 SiO ₂ e 16,5 Fe ₂ O ₃	Peritético a 1341
C ₃ S–C ₂ S–C ₃ A–C ₄ AF	53,5 CaO, 22,3 Al ₂ O ₃ , 6,0 SiO ₂ e 18,2 Fe ₂ O ₃	Peritético a 1338
C ₁₂ A ₇ –C ₂ S–C ₃ A–C ₄ AF	50,0 CaO, 34,5 Al ₂ O ₃ , 5,6 SiO ₂ e 10,0 Fe ₂ O ₃	Eutético a 1280

Tabela 2.V – Pontos invariantes dos sistemas CaO – C₂S – C₄AF e C₂S – C₁₂A₇ – C₄AF [21].

Fases em Equilíbrio	Composição em Óxidos (% em peso)	Temperatura (°C)
C ₂ S–C ₄ AF	49,6 CaO, 17,1 Al ₂ O ₃ , 6,5 SiO ₂ e 26,8 Fe ₂ O ₃	Eutético binário a 1350
CaO–C ₃ S–C ₄ AF	52,8 CaO, 16,2 Al ₂ O ₃ , 5,6 SiO ₂ e 25,4 Fe ₂ O ₃	Eutético ternário a 1347
C ₂ S–C ₃ S–C ₄ AF	52,4 CaO, 16,3 Al ₂ O ₃ , 5,8 SiO ₂ e 25,5 Fe ₂ O ₃	Peritético a 1348
C ₁₂ A ₇ –C ₂ S–C ₄ AF	50,0 CaO, 34,5 Al ₂ O ₃ , 5,6 SiO ₂ e 9,9 Fe ₂ O ₃	Eutético a 1280

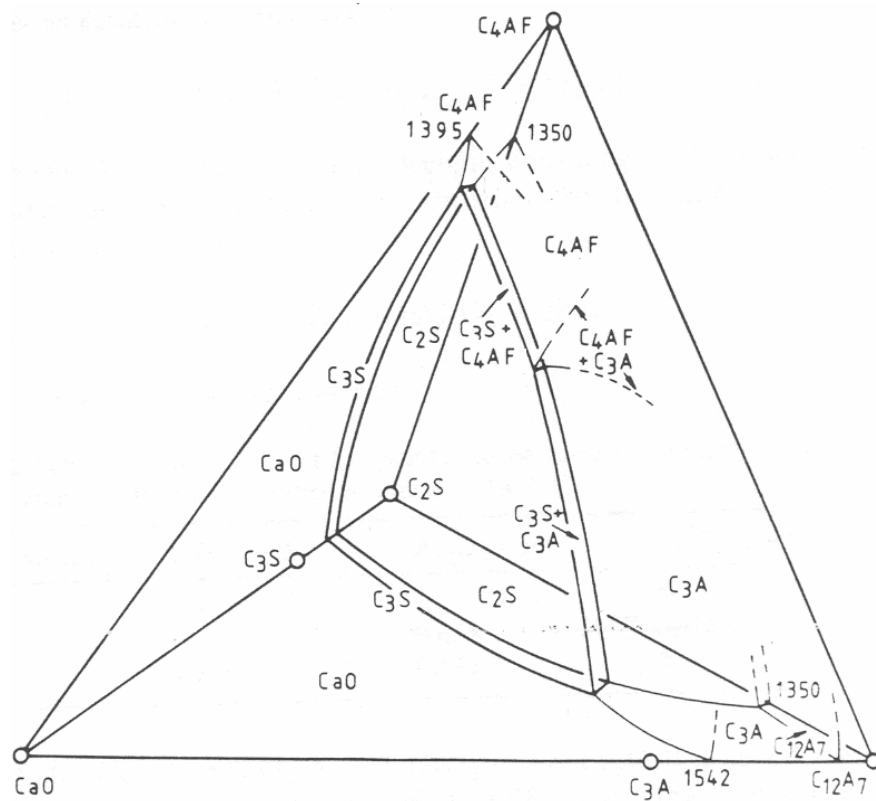


Figura 2.5 – Detalhes do sistema CaO–C₂S–C₁₂A₇–C₄AF, mostrando os pontos invariantes [21].

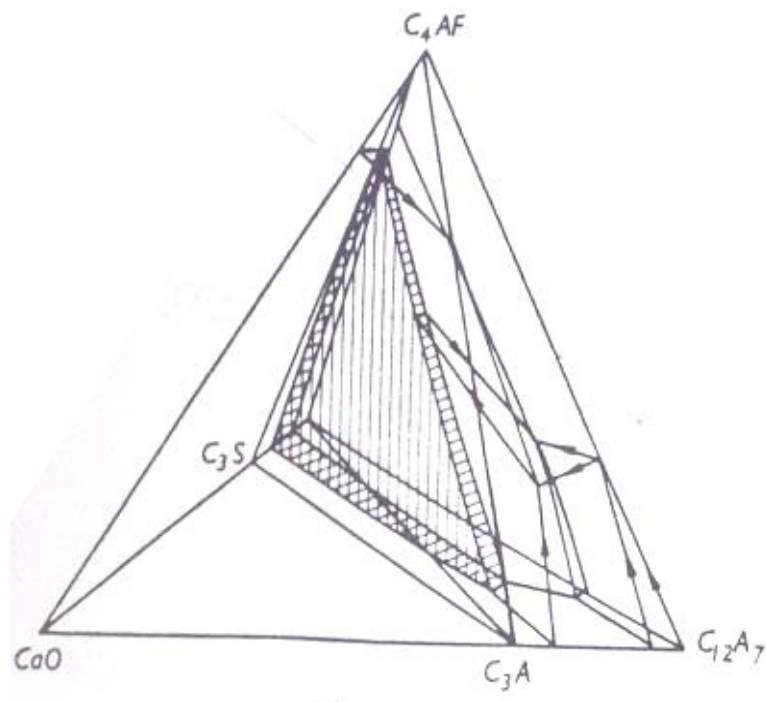


Figura 2.6 – Detalhes do sistema CaO–C₂S–C₁₂A₇–C₄AF, mostrando o volume da fase primária C₃S [21].

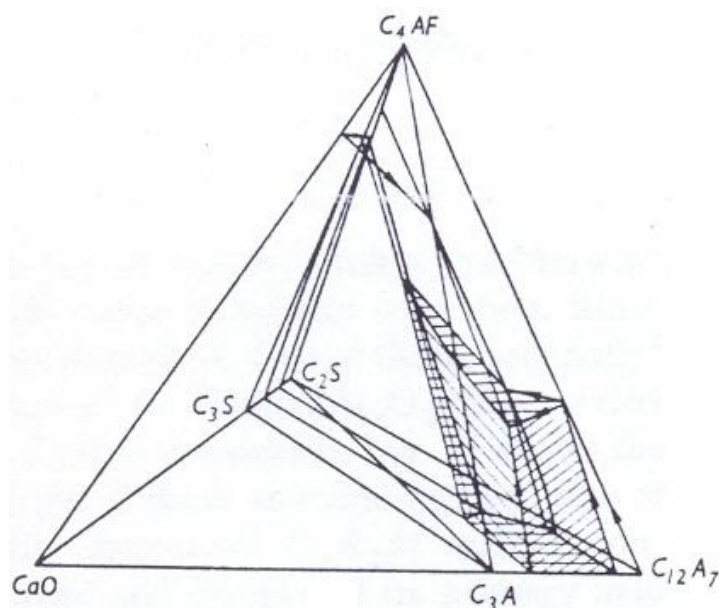
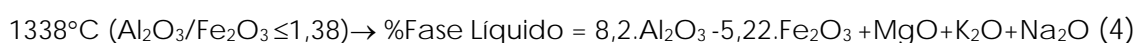
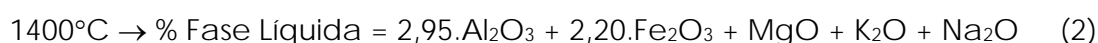
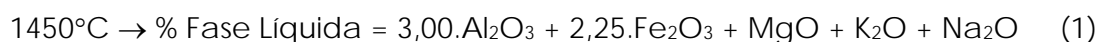


Figura 2.7 – Detalhes do sistema $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$, mostrando o volume da fase primária C_3A [21].

A presença de 5% de MgO no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ocasiona o aparecimento de uma reação peritética entre 1300 e 1305°C. Desta forma, na temperatura de formação do clínquer de 1450°C a quantidade de líquido é bastante expressiva e dependente das quantidades e dos tipos de óxidos presentes. Para diferentes temperaturas, as reações (1), (2), (3) e (4) são válidas para valores de MgO não superiores a 2%. A reação (1), por exemplo, mostra que a percentagem em massa de fase líquida formada a 1450°C é bastante influenciada pela quantidade de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Quanto menor a temperatura, menor a quantidade de fase líquida formada, conforme mostrado na reação (2).



A proporção adequada de fase líquida de baixa viscosidade e de alta tensão superficial, combinada com a presença de partículas sólidas de pequenas dimensões, favorece a formação de estruturas esféricas (nodulares) decorrente da coalescência e junção das partículas.

A fase líquida é formada basicamente pela fusão inicial das fases aluminato e ferrita, servindo como meio para a difusão do íon cálcio. A formação de alita ocorre em meio a um ambiente de mudanças. Inicialmente a fase líquida no clínquer não se apresenta de maneira contínua e uniforme, envolvendo grãos de CaO, belita e outras fases sólidas. A complexidade do processo de formação de alita é agravada devida a presença de poros e capilaridade que concentram maiores quantidades de fase líquida e ocasionam variações expressivas em composição. Em linhas gerais a formação de alita ocorre devido à difusão de íons cálcio através da fase líquida presente ao redor dos aglomerados de cal [22].

Tomando por base as reações na temperatura de clínquerização, pode-se distinguir basicamente três estágios. No primeiro, há a formação de belita e fase líquida. No segundo, belita continua se formando e surgem aglomerados de cal envoltos por uma fina camada de alita, dispersos em uma matriz de belita e fase líquida. No terceiro estágio os aglomerados de cal reagem com a belita, produzindo alita por meio da difusão de íons cálcio na fase líquida.

A 1380°C α' _{alta}-belita se transforma em α -belita com consumo energético. Sulfatos e fases alcalinas após 1300°C ocorrem na forma líquida. Sulfatos alcalinos são volatilizados lentamente devido às baixas pressões de vapor e às baixas taxas de difusão no interior do clínquer. Baixas pressões parciais de oxigênio favorecem a decomposição dos sulfatos alcalinos em SO₂, O₂ e óxidos alcalinos. A presença de cloretos favorece a formação de haletos alcalinos, enquanto a presença de H₂O permite a formação de hidróxidos [21].

Caso a atmosfera na zona de queima seja redutora, a alita é decomposta e mais fase aluminato é formada em detrimento da fase ferrita. Nesta condição íons Fe²⁺ surgem, substituindo íons Ca²⁺ na fase sólida. A formação de clínquer é dificultada, ocasionando perda de reatividade do

cimento quando em contato com a água. Atmosferas redutoras severas podem levar à formação de Fe^0 , CaS e KFeS_2 [21].

2.5. Mecanismos de Desgaste dos Refratários nos Fornos de Cimento

Três fatores marcaram de forma significativa o desgaste dos revestimentos refratários nos fornos [23]:

- 1) a introdução de fornos rotativos de alta produtividade, associados à pré-aquecedores e pré-calcinadores;
- 2) a produção de diversos tipos de clínqueres em um mesmo forno;
- 3) a utilização cada vez maior de combustíveis alternativos que ocasionam alteração na atmosfera dos fornos.

Scheubel [24] lista mais de 38 combustíveis alternativos, sendo utilizados atualmente nos fornos de cimento. Na realidade os fornos de cimento tornaram-se grandes incineradores em decorrência das crises energéticas. A oferta e o preço de combustíveis fósseis permitiram uma redução significativa na utilização de carvão mineral do início dos anos 60 até a metade dos anos 70. A crise do petróleo ocorrida entre 1973/1974 e 1979/1980 alterou este quadro, permitindo que fontes de energia alternativas entrassem nos fornos. Atualmente algumas indústrias de cimento atuam como co-processadoras de resíduos, desempenhando um papel importante para a sociedade e preservação do meio ambiente [25].

Estas mudanças ocasionaram solicitações nos revestimentos refratários nunca antes presenciadas, tais como:

- aumento drástico da circulação interna de sulfatos alcalinos e cloretos, além de fenômenos de oxi-redução devido às condições mais redutoras nas zonas mais quentes do forno;

- maior frequência de infiltração de fase líquida devido à diversificação de clínqueres em um mesmo forno, propiciando mudanças bruscas na quantidade de líquido e alterando fatores como tensão superficial e viscosidade;
- maior abrasão na zona de transição inferior, ovalização da carcaça metálica e variações térmicas significativas devido a uma maior produtividade do clínquer ocasionada por novas formas produtivas como a introdução do sistema de pré-calcinação.
- mudanças no posicionamento das zonas de queima e transição, ocasionando ausência ou até mesmo queda de colagem protetora e submetendo os refratários a gradientes térmicos significativos devido à existência de oscilações térmicas.

Associado aos problemas encontrados atualmente, deve-se considerar os ligados às próprias características do clínquer. Os fornos de cimento operam a temperaturas que atingem entre 1200 - 1300°C nas zonas de transição, 1450°C na zona de queima e 1800 - 2000°C na região perto do queimador. Além disso, as matérias primas do processo fazem parte do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, formando fase líquida a baixas temperaturas. Mesmo tijolos básicos de alto desempenho reagem nestas condições, sendo corroídos pelo clínquer. As solicitações dos revestimentos refratários em um forno rotativo de cimento podem ser divididas em três classes distintas, conforme apresentado na tabela 2.VI [26].

De todas as solicitações citadas na tabela 2.VI, as químicas são as de maior ocorrência para os refratários localizados na zona de transição e na zona de queima dos fornos de cimento, estando sempre associadas às outras solicitações. Desta forma, um mecanismo ou outro pode prevalecer no colapso do revestimento refratário, mas certamente não ocorrerá de forma independente e sim associado a outro. Dentre os principais mecanismos de desgaste verificados nos revestimentos refratários de fornos de cimento, destacam-se [23, 27]:

- infiltração de sais alcalinos, alcalinos terrosos e elementos traço;
- infiltração de fases líquidas de clínquer;
- fenômenos de oxi-redução;
- solicitações térmicas (superaquecimento);
- solicitações mecânicas.

Tabela 2.VI – Possíveis solicitações dos revestimentos refratários em um forno rotativo de cimento [26].

Mecânica	Térmica	Química
Flexão	Expansão	Corrosão por Cloretos
Torção	Gradiente Térmico	Corrosão por Sulfetos
Compressão	Choque Térmico	Acúmulo de CO ₂ e SO ₃
Cisalhamento	Superaquecimento	Condensação de CO ₂
Esmagamento	Erosão	Lixiviação Alcalina
Perda de tijolo	Lascamento estrutural	Hidratação
Perda de colagem protetora	Reações eutéicas	Oxidação de Ancoras
Contração impedida	Difusão de silicatos	Cristalização
Expansão impedida	Recristalização	Queda de revestimento devido a álcalis
Contração de carcaça	Densificação	Queda de revestimento devido a fenômeno de oxi-redução

2.5.1. Infiltração de Sais Alcalinos, Alcalinos Terrosos e Elementos Traço

A influência de sais alcalinos e alcalinos terrosos nos revestimento refratários depende da temperatura predominante no sistema, da pressão parcial de oxigênio e especialmente da razão álcalis/cloretos/sulfatos.

A razão álcalis/cloretos/sulfatos pode ser determinada utilizando-se o módulo sulfato-álcalis (ASM) definido por *Holderbank Management and Consulting* [27] e apresentado na relação (5).

$$ASM = \frac{\frac{K_2O}{94} + \frac{Na_2O}{62} - \frac{Cl^-}{71}}{\frac{SO_3}{80}} \quad (5)$$

Quando ASM é menor do que a unidade, existe um excesso de óxidos sulfurosos na atmosfera do forno que pode reagir tanto com o clínquer fundido como com os componentes do refratário. Se ainda existir excesso de sulfatos e cloretos alcalinos haverá a formação de fase líquida de baixa viscosidade, propiciando infiltração no refratário.

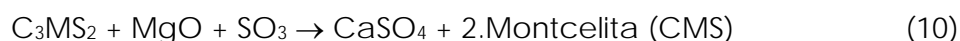
Se o revestimento do forno for dolomítico, cálcia reagirá com óxidos sulfurosos dando origem aos produtos mostrados nas reações (6) e (7).



A reação (7) somente ocorre na presença de impregnação orgânica nos tijolos dolomíticos. A liberação de CO₂ em fase gasosa pode recarbonatar a cálcia nas regiões mais frias do revestimento, conforme mostrado na equação (8) a seguir. Este processo ocasiona aumento de volume, enfraquecimento do refratário e mudança de sua microestrutura original.



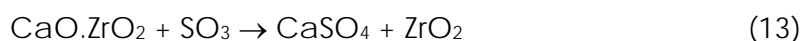
Por outro lado, silicatos cálcicos, comuns em tijolos básicos em pequenas concentrações como belita (C_2S), reagem com SO_2/SO_3 , propiciando a formação de silicatos de baixo ponto de fusão como mervinita (C_3MS_2) e monticelita (CMS). Ambos os silicatos contribuem para a corrosão da magnésia do refratário, pois a consomem segundo as reações (9) e (10).



Caso o ataque por SO_2/SO_3 continue e dependendo da temperatura, existe a possibilidade de formação de forsterita (M_2S), conforme reação (11). Nesta condição a quantidade de sulfato de cálcio formado é bastante elevada, densificando o refratário e alterando suas propriedades. Tijolos de magnésia-cromita com alto teor de silicatos são mais susceptíveis à degradação do que tijolos de magnésia-espinélio ou magnésia-zircônia.



Refratários de magnésia-zircônia ou magnésia-cálcia-zircônia também podem ser corroídos em ambientes com ataque severo de SO_2/SO_3 . Neste caso as reações (12) e (13) seriam as representativas do ataque.



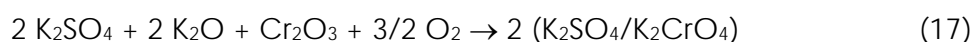
A zirconia ou o zirconato de cálcio são adicionados ao sistema visando aumentar a resistência ao lascamento dos refratários em decorrência da diferença de coeficientes de expansão destas fases com as demais fases presentes no refratário ou devido ao microtrincamento induzido pela transformação de fase da zirconia. O ataque por SO_2/SO_3 promove a formação de sulfato de cálcio com conseqüente densificação e lascamento

do refratário. Nestas condições a adição de zirconia ou zirconato de cálcio pouco contribui para a melhora desta propriedade.

Fases de aluminato de cálcio, comum como fase secundária de alguns tijolos de magnésia-espinélio e em concretos refratários, também podem reagir em ambientes de SO_2/SO_3 , formando $\text{C}_4\text{A}_3.\text{SO}_3$ e liberando alumina no sistema, conforme apresentado nas reações (14) e (15) [27].

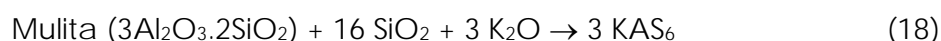


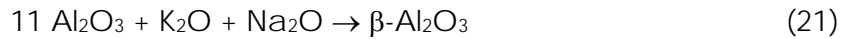
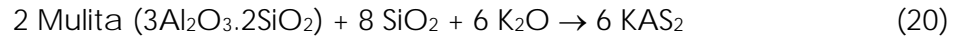
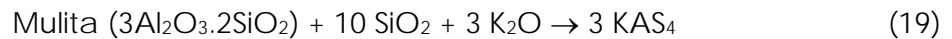
Quando ASM é maior que a unidade, existe um excesso de álcalis na atmosfera do forno. Se esta atmosfera for ainda oxidante, haverá a formação de cromatos alcalinos e/ou sulfatos-cromatos alcalinos quando tijolos de magnésia-cromita fizerem parte do revestimento refratário do forno. Os sais de cromo são altamente tóxicos, apresentando coloração amarelada característica. Ataque alcalino pode vir a ocorrer até mesmo na região de ancoramento dos refratários, onde o cromo presente no aço é atacado. As reações (16) e (17) são as características do ataque alcalino [27].



Os sais formados geram um desgaste prematuro do revestimento por processo de fragilização do revestimento refratário ou queda de revestimento, devido à corrosão da ancoragem.

Tijolos refratários do sistema alumina-silica reagem com álcalis em excesso para formar $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, leucita (KAS_4), calsilita (KAS_2) e feldspato (KAS_6), conforme reações (18) a (21). Estas reações são acompanhadas de um aumento significativo de volume, em alguns casos de até 30%; ocasionando um enfraquecimento da face quente dos tijolos [27].





A terceira situação ocorre para ASM variando entre 0,8 e 1,2. Nesta condição todos os álcalis, sulfatos e cloretos reagem na atmosfera gasosa do forno para formarem cloretos e sulfatos alcalinos que se agregam ao clínquer ou se infiltram no refratário. A fase líquida formada penetra no revestimento refratário até alcançar a temperatura de solidificação do composto. Quando este composto se solidifica, ocorre densificação da estrutura refratária e surgimento de trincas em decorrência da incompatibilidade existente entre as fases. Nesta condição o refratário acaba se degradando por lascamento químico ou torna-se extremamente susceptível ao lascamento térmico.

O uso de combustíveis alternativos, além de aumentar a concentração de sais na estrutura refratária, ocasiona o aparecimento de compostos de metais pesados, principalmente na zona de transição superior, devido às temperaturas encontradas nesta região. A tabela 2.VII apresenta os principais combustíveis alternativos utilizados no Brasil. A tabela 2.VIII lista alguns compostos formados nos fornos de cimento e suas temperaturas de fusão/decomposição/transformação, ebulição e densidades.

Tabela 2.VII – Combustíveis alternativos utilizados nos fornos rotativos de cimento no Brasil [25].

Alcatrão	Cascas de Babaçu	Pó Coletor de Alto-Forno
Alcatrão de Madeira	Cascas de Dendê	Pó de Coque
Argila Filtrante	Coque de Petróleo	Pó de Grafite
Bagaço de Cana	Gás Pobre	Rejeitos Ricos em Carbono
Borra de Alcatrão	Lenha	Resíduo Lavador de Alto-Forno
Carbono Peletizado	Moinha de Carvão Vegetal	Resíduo de Pinus
Carvão Peletizado	Moinha de Coque	Resíduo de Madeira
Cascas de Castanha	Palha de Arroz	Serragem e Chips de Madeira
Cascas de Coco	Pneus e Resíduos de Borracha	Terra Clarificante
Cascas de Arroz	Terra Fuller	Turfa

Tabela 2.VIII – Principais componentes minerais encontrados em fornos de cimento e algumas de suas propriedades físicas [28].

Fórmula Química	Ponto de Fusão (°C) (Transformação ou Decomposição)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g/cm ³)
KCl	772	1500	1,98
NaCl	801	1413	2,17
K ₂ CO ₃	897	Decompõe	2,43
Na ₂ CO ₃	852	Decompõe	2,55
K ₂ CO ₃ . 1,5H ₂ O			2,16
K ₂ SO ₄	1074	1689	2,66
Na ₂ SO ₄	884	1429	2,70
CaSO ₄	1397	Decompõe	2,96
3K ₂ SO ₄ .Na ₂ SO ₄	Estável abaixo de 400/500		2,70
K ₂ SO ₄ .CaSO ₄	867 (eutético)		
K ₂ SO ₄ .2CaSO ₄	936		
Na ₂ SO ₄ .2CaSO ₄			2,81
K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄	930		2,83
CaSO ₄ .K ₂ SO ₄ .H ₂ O	1004		2,60
K ₂ (Cr ⁶⁺ ,S)O ₄			
K ₂ CrO ₄	968		2,73
K ₂ S	840		1,81
K ₂ S ₃	252		
KFeS ₂			2,56
CaS	2450	Decompõe	2,56
Fe ₃ O ₄	1594		5,13
Fe ₂ O ₃	1385		5,26
FeS	1193-1199	Decompõe	4,74
Fe _{1-x} S			
FeS ₂	1171		5,00
PbS	1114		7,50
Cd _{9,5} Zn _{0,5} S ₁₀			
3CaO.MgO.2SiO ₂	(1575)		3,15
CaO.MgO.SiO ₂	(1490)		3,20
2MgO.SiO ₂	1890		3,13
12CaO.7Al ₂ O ₃	1455		2,69
4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	1590		
4CaO.Al ₂ O ₃ .MgO.3SiO ₂	1390		2,95
3CaO.MgO.2Al ₂ O ₃			
CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1550		2,77
2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1590		3,04
K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	(1150)		2,58
K ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂	1150		2,51
K ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	923		2,59
(K ₂ O,Na ₂ O).11Al ₂ O ₃	1565		3,17

2.5.2. Infiltração de Fases Líquidas de Clínquer

Conforme apresentado anteriormente, a temperatura usual da zona de queima dos fornos de cimento se encontra ao redor de 1450°C. Levando-se em consideração que as fases presentes no clínquer do cimento Portland pertencem ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tem-se uma quantidade de fase líquida formada a esta temperatura ao redor dos 20%. Esta quantidade garante uma colagem estável do clínquer de cerca de 20 cm de espessura, penetrando de 1 a 2 mm no revestimento refratário. Esta infiltração da fase líquida no refratário ocorre por capilaridade. A taxa de penetração pode ser expressa pela lei de Poiseulle dada pela equação (22) [29].

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot L} \quad (22)$$

Nesta equação r é o raio da capilaridade (poro ou trinca); ΔP é a diferença de pressão de sucção da capilaridade; η é a viscosidade da fase líquida; L é a profundidade de penetração da fase líquida e t é o tempo.

A diferença de pressão de sucção pode ser mais bem expressa pela equação (23).

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{r}, \quad (23)$$

onde, γ é a tensão superficial da fase líquida e Θ é o ângulo de contato. Substituindo (23) em (22), chega-se à equação (24).

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{4 \cdot \eta \cdot L} \quad (24)$$

Por integração e rearranjo da equação (24), obtêm-se as equações (25) e (26) que mostram claramente que a profundidade de penetração da fase líquida é proporcional a uma constante K e a raiz quadrada do tempo de serviço do revestimento refratário.

$$L = K.t^{1/2} \quad (25)$$

$$K = \sqrt{(r.\gamma.\cos\Theta)/(2.\eta)} \quad (26)$$

A constante K é dependente da viscosidade do líquido que, por sua vez, depende da temperatura e de sua composição. Esta relação é mostrada na equação (27) de Stokes-Einstein [30].

$$\eta = \frac{k.T}{6.\pi.D.\psi} = \frac{k.T}{6.\pi.R.D_0.e^{-Q/(RT)}} \quad (27)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, D é a difusividade iônica na fase líquida, D₀ é uma constante, Q é a energia de ativação, R é a constante geral dos gases e ψ é o raio da espécie que está difundindo.

Durante a penetração da fase líquida a mesma acaba reagindo com o revestimento refratário, ocasionando alteração das variáveis Θ e γ presentes na constante K. O produto destas reações pode se comportar de três formas distintas:

- 1- permanecer junto à fase sólida. Neste caso o produto da reação é um outro sólido ou uma fase líquida viscosa;
- 2- ser levado para longe da fase sólida. Neste caso o produto da reação é uma fase gasosa ou um líquido de baixa viscosidade;
- 3- ser uma combinação dos itens 1 e 2.

No caso dos revestimentos refratários para a zona de queima dos fornos de cimento é muito importante que o produto da reação seja um sólido ou uma fase líquida viscosa. Somente nestas condições é que ocorrerá colagem protetora e conseqüente redução da taxa de corrosão do refratário, uma vez que a corrosão passa a englobar as etapas de reação química para a

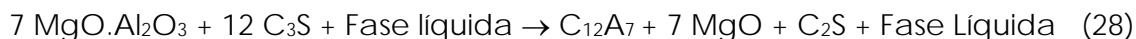
formação da camada protetora, difusão nesta camada e difusão na fase líquida.

Existe, portanto, uma espessura ideal de colagem que garante a proteção do revestimento refratário e melhor eficiência no processo de formação do clínquer. Flutuações nas condições operacionais do forno, como variação na homogeneidade das matérias primas e conseqüente aumento da temperatura na zona de queima para compensar esta variação; levam a sobrecarga térmica e aumento da quantidade de fase líquida formada. Acrescenta-se ainda uma redução da viscosidade do líquido, aumento da constante K e conseqüente aumento da profundidade de penetração. Com uma nova redução da temperatura, a fase líquida penetrada ocasiona densificação do refratário e fissuras paralelas à face quente. De um modo geral, quando a espessura da região densificada atinge 5 cm, a fissuração gera um desprendimento do revestimento. Este fenômeno, que será mais bem abordado nos tópicos seguintes, é denominado lascamento (*spalling*) e expõem novas superfícies do refratário à fase líquida. O processo ocorre de forma contínua até a completa destruição do revestimento.

Em contato com tijolos dolomíticos, a fase líquida do clínquer forma uma camada passiva de alita (C_3S) e belita (C_2S). Quanto maior a concentração de cálcia, maior a formação de alita, aumentando a viscosidade, o que limita a penetração no tijolo. Colagem também pode ocorrer em refratários magnesianos; neste caso belita (C_2S), monticelita (CMS) e mervinita (C_3MS_2) são as fases normalmente encontradas entre o líquido e o refratário. Contudo, a camada passiva não apresenta grande estabilidade, tornando o tijolo mais susceptível às variações de processo [31].

Tijolos refratários de magnésia-cromita também favorecem a formação de colagem estável [32]. Neste caso, quando o clínquer entra em contato com o refratário forma-se fase líquida a $1400^\circ C$, composta prioritariamente de CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , propiciando a formação de C_2F e $C_4(A,Cr)F$. Abaixo de $1400^\circ C$ esta fase líquida se solidifica rapidamente e forma uma barreira para a infiltração de mais fase líquida. Associado a este fato deve-se destacar que a crômia proveniente do refratário é gradualmente dissolvida na fase líquida, aumentando sua viscosidade e evitando corrosão.

Segundo Gonçalves [20], tijolos de magnésia-espinélio em contato com alita e fase líquida do clínquer favorecem a formação de mayenita ($C_{12}A_7$), conforme reação (28). A figura 2.8 mostra que esta fase em contato com magnésia e C_2S forma um eutético a 1320°C .



Além da mayenita difrações de raios X apontam a presença de uma fase $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$, conhecida como fase Q. Estudos post-mortem de refratários de magnésia-espinélio indicam que em temperaturas na ordem de 1280°C são capazes de coexistirem MgO , C_2S , C_{12}A_7 , $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ e líquido [33]. Tal fato vem corroborar com a debilidade dos tijolos de magnésia-espinélio em formar colagem protetora.

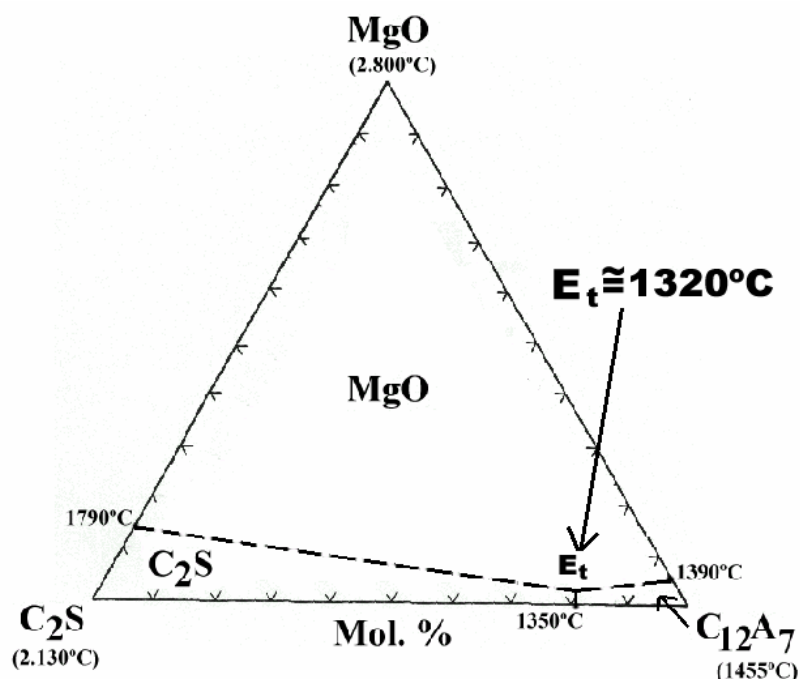


Figura 2.8 – Diagrama de equilíbrio sugerido para o sistema $\text{MgO} - \text{C}_{12}\text{A}_7 - \text{C}_2\text{S}$ [20].

Por outro lado, hercinita, presente em tijolos de magnésia-hercinita, seria degenerada em C_4AF , C_2F ou até mesmo em mayenita. Em condições de excessiva temperatura, a própria magnésia do refratário poderia ser atacada, formando melilita (C_4AMS_3) e C_3MA_2 .

Tijolos de magnésia-zircônia apresentam um comportamento diferenciado na presença das fases do clínquer. A zircônia tende a reagir com a cálcia, formando zirconato de cálcio, fase altamente refratária e que garante colagem protetora.

Por outro lado, excesso de colagem é extremamente prejudicial para a operação do forno, pois pode ocasionar obstrução de sua abertura. Segundo estudo de Battagin et al [34], este tipo de obstrução está diretamente relacionada à quantidade de spurrita ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$) formada. Oscilações na temperatura do forno e a presença de álcalis e SO_3 propiciam a formação de fase líquida que em contato com pó de clínquer transportado pelo ar secundário favorece a formação de spurrita. Esta, por sua vez, devido ao seu poder aglutinante, favorece a obstrução.

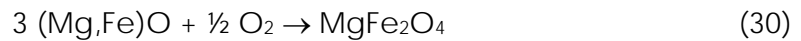
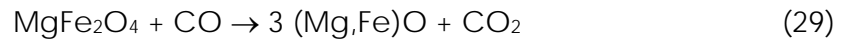
Existe, portanto, um compromisso na manutenção da espessura ótima de colagem que propicia o bom desempenho do forno. Em todas as situações a garantia de um processo de queima sem variações bruscas de temperatura e carga favorece boas condições de colagem e conseqüente proteção do refratário.

2.5.3. Fenômenos de Oxi-Redução

Este fenômeno corresponde à mudança do estado de oxidação de alguns elementos do refratário, devido à mudança da atmosfera de operação do forno rotativo. A oxi-redução representa pouco do volume total de casos de desgaste dos revestimentos refratários. Contudo, está sempre associado à utilização de combustíveis alternativos mal preparados, ocasionando combustão em atmosferas redutoras geralmente na zona de queima.

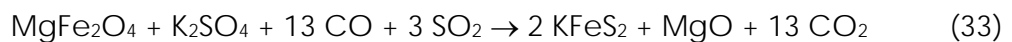
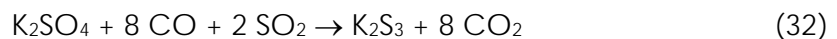
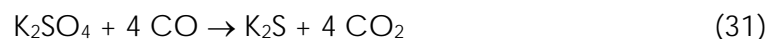
Refratários básicos, contendo altos teores de íons férrico (Fe^{3+}) na composição, são bastante susceptíveis a este fenômeno. Quando em atmosfera redutora o íon férrico, normalmente presente em refratários que contenham magnésia-ferrita (MgFe_2O_4), é reduzido a íon ferroso (Fe^{2+}), formando magnésia-wurstita ($(\text{Mg,Fe})\text{O}$) e ocasionando redução de

aproximadamente 20% no volume. As reações (29) e (30) mostram o fenômeno de oxi-redução em refratários de magnésia-cromita [27].

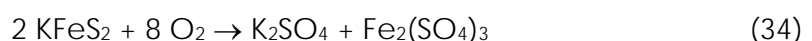


Em ciclos de queima inconstante, com atmosfera hora redutora e hora oxidante, a transformação de magnésia-ferrita/magnésia-wurstita resulta em um enfraquecimento estrutural do refratário, levando ao seu colapso.

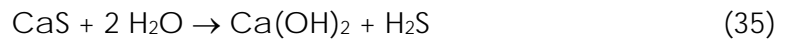
Quando atmosferas redutoras entram em contato com sulfatos infiltrados e particularmente sob excesso de enxofre, sulfetos são formados. Nesta condição é bastante comum encontrar K_2S , CaS , K_2S_3 e KFeS_2 que se formam a partir das reações (31), (32) e (33) [27].



Nas regiões mais frias do refratário, FeS forma-se preferencialmente ao KFeS_2 . Em atmosfera oxidante KFeS_2 forma sulfato de potássio e sulfato de ferro, conforme reação (34). Segundo Trojer [35], sulfato de potássio reage com fases de silicato presentes no refratário, formando silicatos combinados de cálcio e potássio. Sulfato de ferro reage com periclásio (MgO) para formar magnésia-ferrita.



Fenômenos de oxi-redução associados ao excesso de enxofre podem ser verificados durante a parada dos fornos rotativos. Odor característico provocado pela formação de H_2S é freqüentemente encontrado em decorrência das reações (35) e (36).



2.5.4. Solicitações Térmicas (Superaquecimento)

A utilização de combustíveis alternativos nos fornos rotativos de cimento ocasiona normalmente oscilações nos regimes de temperatura dos queimadores, propiciando um superaquecimento dos revestimentos. Nestas condições a quantidade de fase líquida no sistema aumenta de maneira significativa, acelerando o desgaste nos refratários por meio dos mecanismos já apontados no item 2.5.1.

Superaquecimento pode ser verificado por estudos de microscopia ótica ou eletrônica. Cristais de alita, normalmente com dimensões de 30 a 40 microns, crescem, atingindo dimensões entre 100 a 250 microns. Além disso, observa-se o alongamento de grãos do revestimento refratário no sentido paralelo ao gradiente de temperatura.

2.5.5. Solicitações Mecânicas

Um forno de cimento é um sistema dinâmico que se encontra submetido a uma rotação ao longo de seu eixo longitudinal. Esta movimentação ocasiona solicitação mecânica característica em decorrência de deformações na carcaça metálica. As causas mais freqüentes de ocorrência destas deformações consistem em [36]:

- excesso de folga entre o anel externo de rolamento (pista) e a carcaça do forno;
- irregularidades nas superfícies de rolamento de anéis externos (pistas) e roletes de apoio;

- superaquecimento localizado na carcaça metálica.

Além destas solicitações o revestimento refratário ainda está sujeito a um deslocamento dos tijolos mal fixados e excesso de tensão devido a juntas de dilatação mal dimensionadas. Desta forma, os refratários devem ser capazes de absorver todas as tensões decorrentes destas solicitações sem, contudo, promoverem a propagação catastrófica de trincas, o que ocasionaria o colapso completo de todo o revestimento do forno. Esta propriedade é comumente denominada flexibilidade e está associada a fenômenos piropásticos.

Intimamente esta propriedade estaria ligada à tenacidade à fratura do refratário a alta temperatura e, portanto, à sua capacidade em resistir ao lascamento (*spalling*). Norton [37] foi o primeiro a estabelecer que a resistência ao lascamento de um refratário estaria relacionada à flexibilidade estrutural do material. O termo *spalling*, utilizado no português como lascamento ou termoclase [38], está relacionado com a fragmentação do revestimento causado por tensões ocorridas necessariamente na parte interna do mesmo. Dependendo da origem da tensão, o lascamento pode ser classificado como térmico, mecânico ou químico. O lascamento térmico é ocasionado por fenômeno de choque térmico e existência de um gradiente térmico significativo dentro do revestimento refratário que ocasiona regiões de concentração de tensões e fragmentação da peça. O lascamento mecânico, conhecido também como *pinch* ou constrição, ocorre, por exemplo, quando a peça sofre uma expansão por aquecimento sem previsão de juntas de dilatação. Isto ocasiona o engaste e fragmentação do refratário. O lascamento químico (quimioclase), também conhecido como lascamento de alteração ou *peeling* (descascamento), ocorre devido à penetração de fase líquida e formação de uma camada com características químicas alteradas. Tensões são geradas entre os diferentes materiais, ocasionando descascamento do revestimento [39].

Tenacidade à fratura dos materiais refratários, por sua vez, difere do conceito de tenacidade à fratura da maioria das cerâmicas. A teoria energética de Griffith-Irwin [30] define tenacidade à fratura (K_{Ic}) como sendo a intensidade crítica de tensão na qual uma fratura instável se inicia. A

mecânica da fratura linear considera a espécie estudada como contínua e homogênea de tal forma que uma vez atingida a tensão crítica, a trinca se propaga de maneira catastrófica por todo o corpo. Contudo, as cerâmicas refratárias, na maioria dos casos, não podem ser consideradas como corpos contínuos e homogêneos, o que ocasiona um comportamento de fratura não-linear. Por possuírem uma larga faixa de distribuição de tamanhos de partículas e porosidade característica, a propagação da trinca não ocorre de maneira catastrófica. Efeitos como entrelaçamento de grãos, ramificação de trincas e a presença de vários outros mecanismos na zona de processo da trinca acabam absorvendo grande parte da energia necessária para a sua propagação. Isto significa que os refratários podem manter sua integridade estrutural mesmo com um número significativo de trincas internas e com resistência suficiente para evitar o processo de descascamento. A tenacidade à fratura dos refratários não apresenta valor fixo, mas dependente da extensão da trinca no material. A este fenômeno denomina-se curva-R, conforme apresentado de maneira esquemática na figura 2.9 [40].

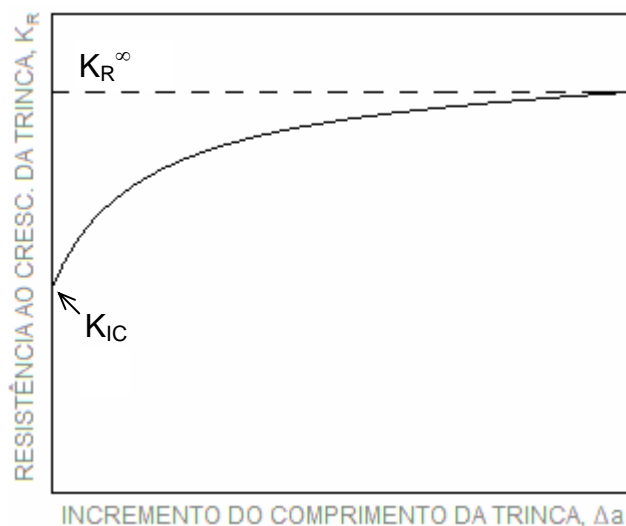


Figura 2.9 – Comportamento de curva-R em cerâmicas refratárias. K_{IC} corresponde à tenacidade à fratura e K_R^∞ à resistência de crescimento da trinca [40].

O aumento do valor da resistência ao crescimento da trinca com a sua extensão é denominado de comportamento de curva-R crescente. Isto ocorre

porque os efeitos de energia de deformação residual e de ponte entre grãos ocasionam um platô de tenacidade (K_{R^∞}) quando o valor de Δa atinge entre 2 e 5 vezes o tamanho da zona de processo, conforme apresentado na figura 2.10 [40]. Desta forma, K_{R^∞} pode ser definido como sendo a tenacidade à fratura para a propagação da trinca.

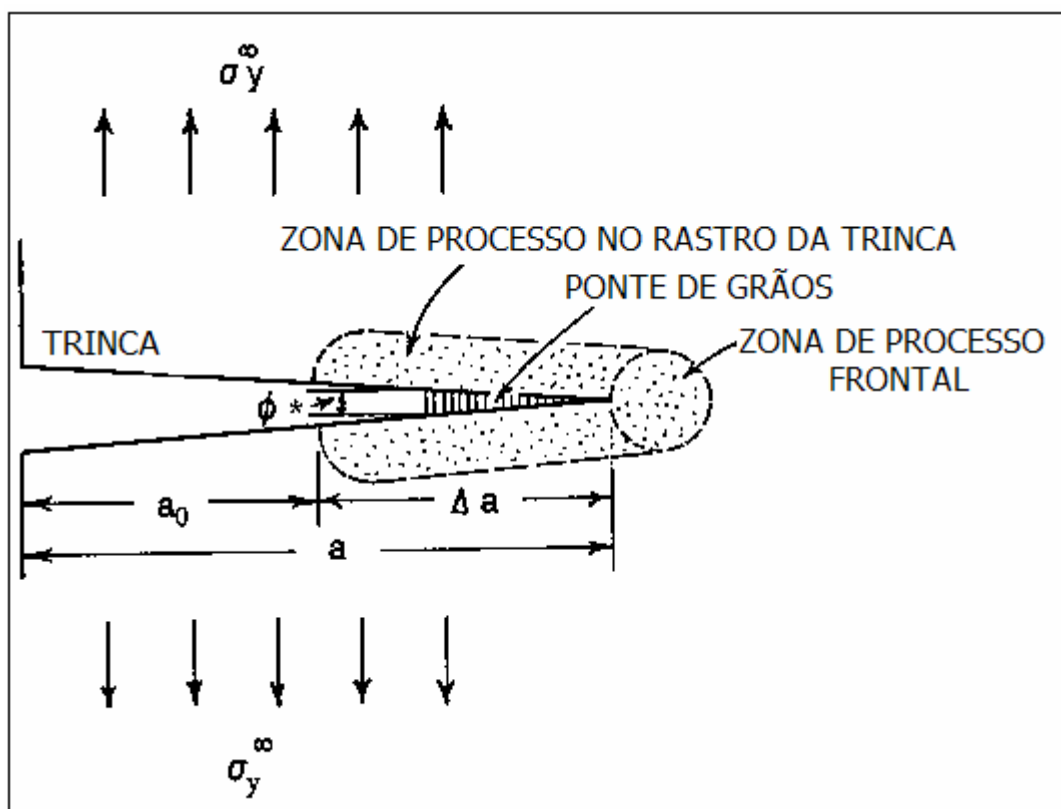


Figura 2.10 – Inter-relação entre trinca, zona de processo frontal, zona de processo no rastro da trinca e ponte entre grãos [40].

Existem vários métodos para avaliar a flexibilidade do refratário como os propostos por Kuennecke et al [41] e por Kunemann et al [42]. O método de Kuennecke avalia a flexibilidade do refratário por meio do levantamento de uma curva de tensão de compressão em função da temperatura. A avaliação da resistência à compressão é, contudo, um procedimento pouco adequado, uma vez que a maioria dos materiais frágeis acaba fraturando por tensões de flexão. Além disso, o levantamento da curva é aparentemente bastante trabalhoso, apesar dos autores não fazerem menção à metodologia empregada.

O método de Kunemann é baseado em um teste de compressão a alta temperatura. Os corpos de prova são submetidos à compressão por 50 ciclos; o refratário que apresenta deformação superior a 1% a 1200°C possui alta flexibilidade. Além de ser um método trabalhoso, apresenta o mesmo inconveniente do método de Kuennecke, levando em consideração esforços de compressão.

Honda et al [43] entendem flexibilidade como sendo a capacidade do material de resistir à propagação das trincas e ao descascamento causado por tensões mecânicas.

Kajita et al [44] avaliam flexibilidade levando em consideração a tenacidade à fratura para a propagação da trinca. Esta característica do material pode ser expressa pelo parâmetro R'''' , definido pela equação (37).

$$R'''' = E \cdot \gamma_{wof} / \sigma^2 \cdot (1 - \nu) \quad (37)$$

Nesta equação E é o módulo elástico, γ_{wof} é a energia total de fratura, σ é a tensão para início de propagação da trinca sob flexão a 3 pontos e ν é o coeficiente de Poisson. Um valor correspondente ao parâmetro R'''' pode ser levantado por meio de uma curva de carga em função do deslocamento, conforme mostrado na figura 2.11. Desta curva pode-se tirar a relação dada pela equação (38), onde o parâmetro Rh'''' pode ser calculado pela relação das áreas.

$$Rh'''' = (\text{Área A} + \text{Área B}) / \text{Área A} \quad (38)$$

É importante observar que o método de Kajita não leva em consideração efeitos de temperatura extremamente significativos para a avaliação da flexibilidade. Sem este efeito é difícil estabelecer uma correlação entre os valores de Rh'''' e o de flexibilidade, pois a alta temperatura promove fenômenos como, por exemplo, o aparecimento de fases líquidas de alta viscosidade que contribuem para o aumento da flexibilidade do refratário.

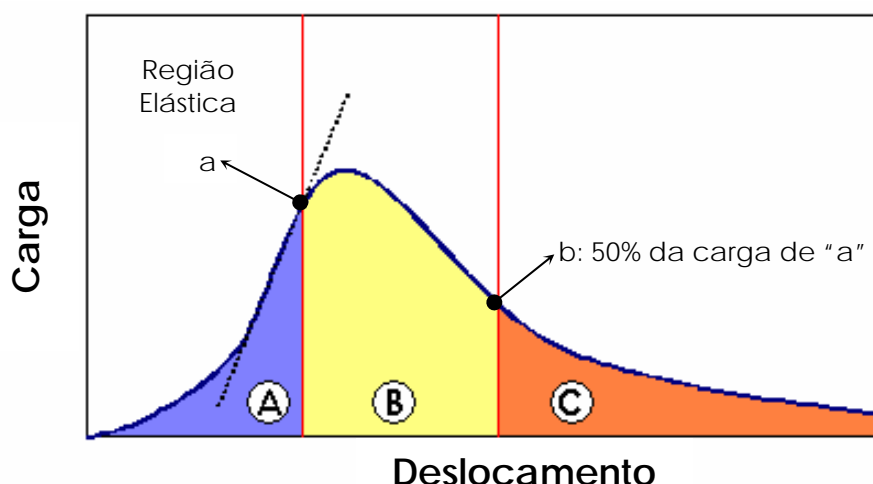


Figura 2.11 – Curva de carga em função do deslocamento [44].

Segundo Klischat et al [45] a forma mais prática de se avaliar a flexibilidade de tijolos para fornos de cimento é pela determinação do fator de sensibilidade de tensão (FST) que leva em consideração outros parâmetros retirados de ensaios de refratariedade sob carga, como porcentagem máxima de expansão (D_{max}) e temperatura de máxima expansão (T_0); e parâmetros elásticos tais como módulo de elasticidade dinâmico (E_d), fator de ovalidade do forno (K_{forno}) e resistência à compressão a frio (RC). O FST é dado pela equação (39) a seguir.

$$FST = \frac{D_{max}}{100\%} \cdot \frac{T_0}{1450^\circ C} \cdot E_d + K_{forno} \cdot E_d - RC \quad (39)$$

Quanto menor o fator de sensibilidade de tensão (FST), maior a flexibilidade do refratário. Refratários de magnésia-cromita diretamente ligados apresentam FST entre 600 e 800 N/mm², refratários dolomíticos entre 500 e 700 N/mm², refratários de magnésia-espínélio entre 100 e 500 N/mm² e magnésia-hercinita aproximadamente 250 N/mm². O primeiro termo da fórmula de FST leva em consideração parâmetros de alta temperatura, no entanto, os demais parâmetros são medidos a temperaturas ambiente o que também compromete o significado físico do fator de sensibilidade de tensão.

Dos diferentes métodos apresentados para avaliação da flexibilidade, não existe nenhum que se sobressaia em relação aos demais. Os métodos

propostos por Kuennecke et al [41] e Kunemann et al [42] parecem os mais promissores, pois levam em consideração o efeito da temperatura. O método de Kajita et al [44] está mais ligado à resistência do refratário ao dano ou lascamento térmico, tendo em vista que a equação (38) é decorrente de estudos extensivos de resistência ao choque térmico desenvolvidos por outros pesquisadores como Kingery [46] e Hasselman [47-49]. O termo choque térmico em si é muito mais amplo que lascamento térmico, pois considera não somente a resistência do material ao dano, mas também a resistência do material ao início de trincas. Logicamente que para um refratário de estrutura grosseira o dano por choque térmico é mais significativo de ser avaliado do que a nucleação de trincas térmicas, tendo em vista a quantidade de defeitos já existentes na estrutura dos refratários.

Além do parâmetro R''' , que avalia a resistência ao lascamento térmico para trincas que se propagam cineticamente, estando também relacionado com o número e comprimento das mesmas; o parâmetro R_{st} , dado pela equação (40), avalia a resistência ao lascamento térmico para trincas que se propagam quasi-estaticamente. Na realidade R_{st} avalia a resistência ao dano por choque térmico para a propagação de trincas longas, sob severas condições de tensão térmica. R''' seria mais adequado para materiais com um pequeno comprimento de trinca inicial, enquanto o parâmetro R_{st} é mais adequado para materiais refratários de baixa resistência mecânica e com trincas iniciais longas [50, 38].

$$R_{st} = (\gamma_{wof}/\alpha^2.E)^{1/2} \quad (40)$$

Nota-se que o parâmetro R_{st} é dependente do coeficiente de expansão térmica do material em questão (α) ao contrário do parâmetro R''' . Trabalho realizado por Rigaud et al [51], onde vários parâmetros foram levados em consideração para a avaliação da resistência ao choque térmico, mostrou que R_{st} é bastante adequado para a mensuração do dano. O trabalho também avalia um parâmetro global que leva em consideração não somente a resistência ao dano, mas também a resistência ao impacto (σ^*), que estaria associado indiretamente à resistência mecânica e ao início de

trincas. A maximização deste parâmetro garantiria excelentes propriedades mecânicas ao refratário, sendo expresso pela equação (41).

$$\sigma^* \cdot R_{st} = \sigma^* \cdot (\gamma_{wof} / \alpha^2 \cdot E)^{1/2} \quad (41)$$

2.6. Os Refratários para as Zonas de Transição e Queima de Fornos de Cimento

Os refratários representam muito pouco na composição dos custos das indústrias de cimento, mas são considerados insumos fundamentais para a sua produção. Em 1970 o consumo estimado de refratários era de 1,2 quilos por tonelada de clínquer produzido. Atualmente este valor se encontra na casa dos 0,6 quilos por tonelada de clínquer. Por outro lado, a produção mundial de clínquer de 1993 a 1999 aumentou em 25%, sendo que no Brasil o valor neste mesmo período chegou a 62%. Desta forma, mesmo que o consumo específico de refratários tenha caído, a quantidade consumida em países como o Brasil, por exemplo, certamente aumentou.

O forno rotativo representa cerca de 80% do consumo total de refratários em uma indústria de cimento, sendo que as zonas de transição superior, de queima e de transição inferior são as principais responsáveis por este consumo [6]. Como conseqüência, a maioria dos trabalhos publicados nesta área tem por objetivo o estudo e a melhoria dos revestimentos nestas zonas. Como cada uma destas regiões apresenta mecanismos distintos de degradação, os refratários utilizados também são distintos. A figura 2.12 mostra um corte das zonas de transição e de queima de um forno rotativo com os seus principais mecanismos de desgaste [10].

A evolução dos refratários veio acompanhando de perto a evolução dos fornos de cimento. No início do século XX os fornos rotativos de pequenas dimensões e os fornos Shaft utilizavam apenas tijolos sílico-aluminosos e de alta alumina, mesmo nas áreas de temperaturas mais elevadas. Esta tendência continuou até a década de 40 quando começaram a surgir os primeiros revestimentos de magnésia e magnésia-cromita para zona de queima. Devido à baixa resistência ao dano por choque térmico dos tijolos

magnesianos, os mesmos acabaram perdendo terreno para os de magnésia-cromita. Nesta mesma época surgiram os primeiros tijolos dolomíticos para a zona de queima que por sua vez eram susceptíveis ao ataque por enxofre, quando da operação dos fornos, e por CO_2 e umidade durante as paradas. Com o desenvolvimento dos grandes fornos rotativos para a produção de cimento, o perfil de temperatura no sistema mudou o que levou ao desenvolvimento de novos produtos refratários. Na década de 60 a introdução dos sistemas de pré-aquecimento possibilitou a produção de tijolos básicos de liga direta, resistentes à abrasão e ao ataque químico, mas com baixa flexibilidade estrutural, o que ocasionava deterioração do revestimento devido às falhas mecânicas. Nos anos 70, após o sucesso da utilização do sistema refratário magnésia-espínélio de alta pureza na indústria siderúrgica japonesa, estes tijolos passaram a ser introduzidos nas zonas de transição inferior e superior dos fornos, o que se difundiu nos anos 80, principalmente nos países ocidentais. Entretanto, tijolos de dolomita e de magnésia-cromita são ainda utilizados na zona de queima dos fornos rotativos, devido à maior capacidade de formação de colagem. Os anos 90 foram marcados pelo desenvolvimento de novas tecnologias refratárias, visando principalmente tijolos livres de cromo e com melhoria geral das propriedades [10, 27, 52]. Estas tecnologias serão abordadas nos parágrafos seguintes.

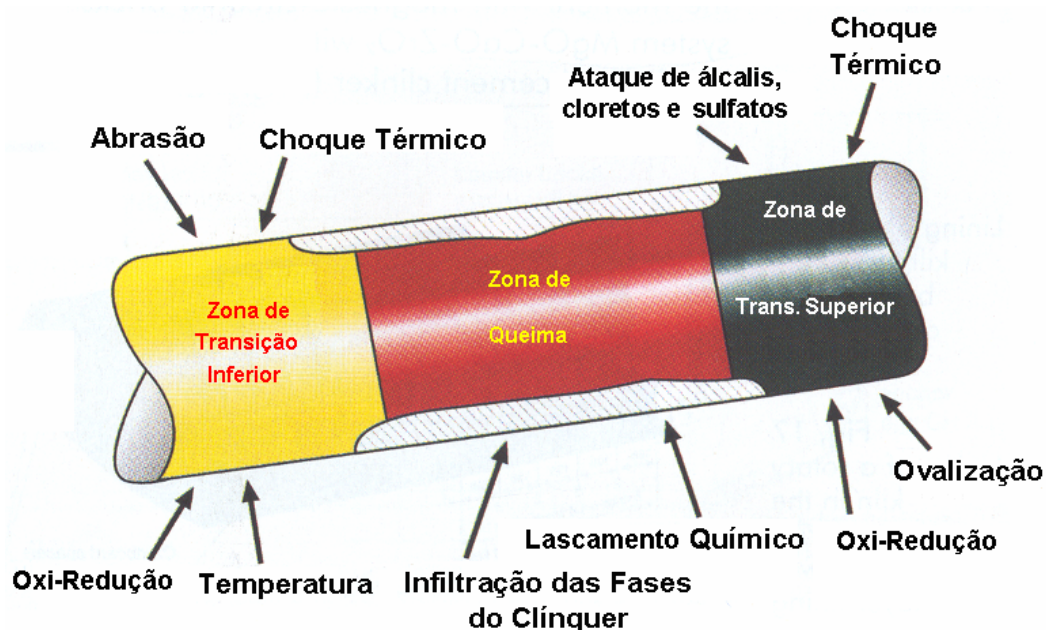


Figura 2.12 – Principais mecanismos de desgaste nas zonas de transição e de queima dos fornos rotativos de cimento [10].

Os tijolos de magnésia-cromita foram os primeiros a apresentarem alto desempenho tanto na zona de queima como nas zonas de transição dos fornos rotativos e até hoje são utilizados com grande frequência, principalmente no Japão, devido aos seguintes aspectos:

- ✓ em comparação aos tijolos isentos de cromo os de magnésia-cromita apresentam baixo custo;
- ✓ excelente desempenho nas zonas de queima;
- ✓ recessão da indústria de refratários japonesa que levou à utilização de tecnologias já consagradas.

Existem cinco tipos de tijolos de magnésia-cromita: não-queimados, liga direta, semi-religados, religados e fundidos. Os não-queimados não são utilizados em fornos de cimento; utilizam magnésia, cromita e ligante, sendo que após prensagem algumas superfícies dos tijolos são cobertas com placas metálicas, visando principalmente manter a resistência dos refratários em temperaturas intermediárias e aumentar a resistência ao choque térmico [53]. Os de liga direta são aqueles onde, entre os grãos de periclásio (MgO) e os grãos de cromita ($(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$), existe um filme contínuo de silicatos. Com o aumento da temperatura de queima, ocorre um aumento da quantidade de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 difundido em MgO , formando espinélio secundário. Desta forma, tijolos de liga direta apresentam espinélio primário proveniente da cromita e espinélio secundário proveniente da reação com o periclásio [54]. Tijolos semi-religados são produzidos a partir de material fundido, magnésia sinterizada e cromita, sendo sinterizados a temperaturas próximas a $1700^\circ C$. Os tijolos religados são produzidos da mesma forma que os semi-religados, sendo que não ocorre adição nem da magnésia sinterizada e nem da cromita. Os tijolos fundidos são produzidos a partir de misturas de magnésia e cromita. O material é fundido em fornos elétricos basculantes a temperaturas superiores a $2200^\circ C$. Em seguida verte-se o líquido em fôrmas especiais para a produção das peças. Existe ainda um sexto tipo de tijolo,

desenvolvido recentemente, denominado magnésia-cromita co-queimado [55]. Na realidade trata-se de um tijolo sinterizado com características similares aos dos tijolos fundidos, mas com custo de fabricação inferior. Para fornos de cimento os tijolos mais empregados são os de liga direta. A tabela 2.IX apresenta algumas características de dois tipos diferentes de tijolos [53].

Os tijolos de magnésia-cromita apresentam boa resistência mecânica, resistência à corrosão, estabilidade estrutural, resistência ao dano por choque térmico e excelente resistência à hidratação. Contudo, o grande inconveniente em sua utilização está no fato destes tijolos apresentarem um alto teor de óxido de cromo trivalente. Em contato com sais alcalinos o íon cromo se torna hexavalente, passando a ser prejudicial à saúde (carcinogênico) e ao meio ambiente. Países como Estados Unidos e Alemanha vêm apresentando uma redução significativa na utilização deste refratário (vide tabela 2.X) [56]. Como esta conscientização ainda não está bem enraizada no Japão, principal país na pesquisa de materiais refratários; observou-se a partir de 95 uma redução no número de trabalhos técnicos/científicos relacionados aos refratários livres de cromita o que foi retomado apenas em 2005.

Tabela 2.IX – Características de tijolos de magnésia-cromita de liga direta utilizados em fornos de cimento [53].

	Tipo 1	Tipo 2
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	2,95 – 3,05	3,00 – 3,10
Porosidade Aparente (%)	17,0 – 21,0	14,0 – 18,0
Resistência à Compressão (MPa)	> 35	> 59
Módulo de Ruptura a 1400°C (MPa)	> 4	> 10
Refratariedade-sob-Carga T ₂ (temperatura na qual ocorrem 2% de retração da peça) (°C)	> 1700	> 1700
Expansão Térmica a 1000°C (%)	1,75 – 1,85	1,90 – 2,00
Composição Química (% em peso)		
MgO	62 – 66	73 – 76
Cr ₂ O ₃	14 – 17	10 - 17

Tabela 2.X – Panorama do uso de refratários livres de cromo nos Estados Unidos (valores expressos em %) [56].

Ano	1982	1995	1999
Livres de Cromo	40	92	97
Magnésia-cromita	60	8	3

O desenvolvimento de refratários livres de cromita ainda se encontra calcado em dois sistemas: magnésia-espínélio e dolomita. Na realidade estes sistemas são utilizados como base e melhorias são buscadas sobre os mesmos. Enquanto os refratários de magnésia-espínélio apresentam pouca colagem, inviabilizando seu uso na zona de queima; os refratários dolomíticos apresentam baixa resistência ao lascamento e baixa resistência à hidratação. Contudo, estes problemas não são exclusivos dos refratários dolomíticos. Segundo Gonçalves et al [26] a relação das impurezas nos refratários de magnésia-espínélio influencia de maneira significativa a resistência à hidratação destes refratários. Teores de CaO na ordem de 1% associados a teores de sílica bastante baixos levam à formação de aluminatos de cálcio, fases com alto poder de hidratação. A grande vantagem dos tijolos de magnésia-espínélio está na resistência ao lascamento, a diferença existente nos coeficientes de expansão entre o periclásio e o espínélio cria microtrincas na estrutura dos tijolos que viabilizam uma melhora desta propriedade [57]. A tabela 2.XI apresenta dados comparativos entre os três refratários mais utilizados nas zonas de transição e queima de fornos de cimento [58].

Os primeiros refratários de magnésia-espínélio eram combinações de magnesita e alumina tabular [59, 60, 61]. A formação de espínélio ocorria por meio de uma reação *in-situ*, caracterizando a primeira geração de tijolos de magnésia-espínélio. Como a formação de espínélio ocorre de maneira expansiva, a quantidade desta fase no refratário ficava limitada a aproximadamente 8%. Apesar desta primeira geração de refratários possuir boa resistência ao choque térmico, apresentava como principal inconveniente alta condutividade térmica, elevando a temperatura da carcaça na zona de transição superior dos fornos. Além disso, excesso de

periclásio reagia prontamente com enxofre e cloretos, formando superfícies friáveis.

Tabela 2.XI – Comparação das propriedades de refratários utilizados nas zonas de transição e queima de fornos de cimento [58].

Característica	Espinélio	Dolomita	Magnésia-Cromita
Cr ₂ O ₃	◇	◇	◆
Formação de Colagem	□	O	Δ
Resistência Mecânica	Δ	□	O
Resistência ao Lascamento	O	□	Δ
Estabilidade Estrutural	O	□	Δ
Resistência à Hidratação	Δ	□	O

O: Boa, Δ: Moderada, □: Péssima, ◇ Ausente; ◆ Presente

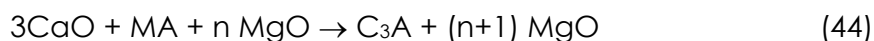
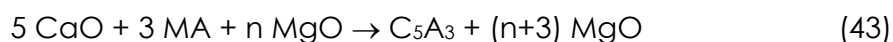
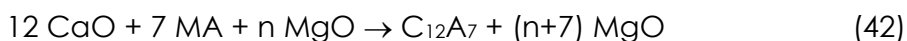
Ao final dos anos 80 surgia a segunda geração de refratários de magnésia-espinélio, baseados em magnésia sinterizada e espinélio pré-reagido. Como a formação da fase espinélio ocorria antes da conformação do refratário, valores na ordem de 16% desta fase passaram a ser empregados. Análises *post mortem* de tijolos da segunda geração revelaram um ataque excessivo da fase espinélio pelo clínquer de cimento. Duas melhorias foram realizadas, levando aos refratários de terceira e quarta geração. Refratários de terceira geração apresentam espinélio pré-reagido na fração grossa e como fase ligante espinélio na fração fina ou micro-espinélio. Como o espinélio é mais resistente ao ataque por sulfetos e cloretos, os refratários de terceira geração vieram a representar uma melhoria significativa de propriedades. Nos refratários de quarta geração, desenvolvidos principalmente para a zona de transição inferior onde as flutuações de temperaturas são mais freqüentes; tanto a magnésia como o espinélio sinterizados são substituídos por agregados eletrofundidos. A tabela 2.XII apresenta dados comparativos de tijolos refratários de magnésia-espinélio das quatro gerações [59].

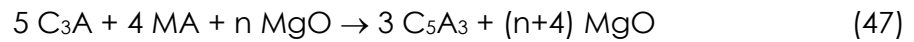
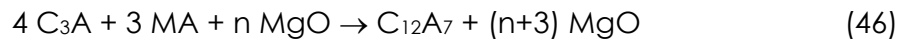
Conforme apontado por Prange et al [31], tijolos de magnésia-espinélio não apresentam boa colagem devido à formação de belita (C₂S), monticelita

(CMS) e mervinita (C_3MS_2). Desta forma, tornam-se inadequados para a zona de queima de fornos de cimento. Radovanovic [62] estudou as reações que ocorrem no sistema magnésia-espínélio com as fases presentes na zona de queima (CaO , C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF). Amostras queimadas a $1500^\circ C$ mostraram a ocorrência das reações (42) à (47).

Tabela 2.XII – Dados comparativos entre tijolos refratários de magnésia-espínélio [59].

Característica \ Tipo	Primeira Geração	Segunda Geração	Terceira Geração	Quarta Geração
Densidade (g/cm^3)	2,91	2,93	2,88	2,91
Porosidade Aparente (%)	17	16	18	18
Módulo de Ruptura (MPa)	11,8	7,8	5,0	4,5
Módulo de Ruptura a Quente ($1260^\circ C$) (MPa)	11,2	4	6,31	5,8
Condutividade Térmica a $800^\circ C$ (W/m.K)	5,2	3,97	3,16	3,16
Expansão Térmica Linear ($1200^\circ C$) (%)	1,66	1,59	1,45	1,45
Composição Química (%)				
MgO	95,1	88,2	82,9	83,8
Al_2O_3	2,9	10,5	14,4	13,5
Fe_2O_3	0,2	0,4	0,3	0,4
CaO	1,0	0,7	1,6	1,5
SiO_2	0,4	0,1	0,4	0,4





Em nenhuma circunstância foi observada a presença de mervinita. Esta hipótese é também suportada por Nishio et al [63] que estudaram as reações do sistema espinélio – CaO. Entre as temperaturas de 1100 e 1500°C somente compostos do sistema CaO – Al₂O₃ são formados. Como as fases C₅A₃ e C₁₂A₇ apresentam pontos de fusão inferiores a 1400°C (1360 e 1390°C respectivamente), fase líquida é formada nos refratários de espinélio, impossibilitando a formação de colagem protetora e levando ao lascamento destes materiais. Guo et al [64] também observaram, através de microscopia ótica e de varredura, a formação de fases de aluminato de cálcio quando grãos de espinélio entram em contato com as fases do clínquer de cimento Portland. Não há constatação alguma da formação de monticelita (CMS) e mervinita (C₃MS₂) no sistema.

Segundo Komatsu et al [65] o lascamento químico em refratários de magnésia-espinélio pode ocorrer de duas formas diferentes. Na primeira situação, fases líquidas formadas pelos aluminatos de cálcio penetram cerca de 30 mm na face quente do tijolo, solidificando ao encontrar regiões a temperaturas mais baixas. Conseqüentemente, se a face quente do revestimento é exposta a grandes flutuações de temperaturas, trincas surgem no revestimento, causando seu descascamento. Em uma segunda situação, sais alcalinos penetram a uma profundidade de aproximadamente 100 mm, condensando no interior do tijolo e gerando a formação de uma camada densa de características incompatíveis às do refratário. Nestas condições, trincas são formadas na interface das fases, ocasionando também degradação do refratário. A figura 2.13 ilustra estas duas formas de lascamento nos tijolos de fornos de cimento.

Nesta condição tijolos de dolomita vêm sendo utilizados com relativo sucesso há mais de quarenta anos. Refratários dolomíticos garantem a formação de colagem protetora, devido à formação de fases como alita

(C_3S), belita (C_2S) e bronwminerita (C_4AF), com pontos de fusão superiores. Além da compatibilidade química com o clínquer os tijolos dolomíticos apresentam custo baixo e resistência às condições de oxi-redução. Segundo estatísticas recentes [66], tijolos a base de dolomita vêm sendo usados em 75% das zonas de queima dos fornos americanos de cimento. Contudo, estes refratários apresentam cinco problemas principais: deformação linear permanente negativa, ocasionando queda de tijolos quando o forno é resfriado, baixa resistência ao lascamento, alta condutividade térmica, baixa resistência ao ataque de Cl e SO_3 e baixa resistência à hidratação.

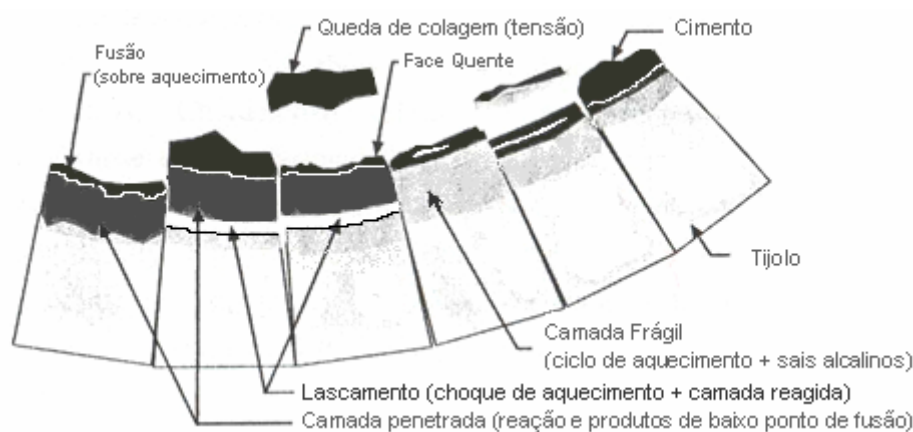


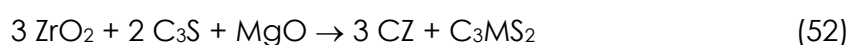
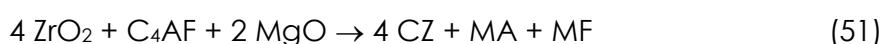
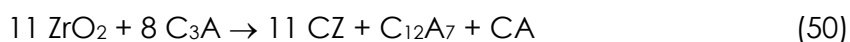
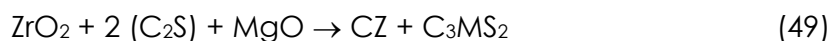
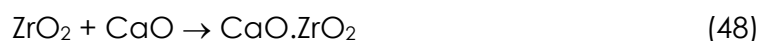
Figura 2.13 – Mecanismos de lascamento em refratários de magnésia-espiniólio em zona de queima de fornos rotativos de cimento [65].

Para evitar problemas de hidratação Yoshida et al [67] estudaram refratários impregnados com piche e com menores quantidades de CaO . Bons resultados de colagem foram obtidos, além de inibir significativamente a hidratação do refratário. No entanto, esta técnica aumenta a condutividade térmica do sistema e aparentemente não melhora a resistência ao lascamento.

A adição de ZrO_2 surge como uma boa alternativa, pois melhora a resistência ao lascamento e propicia uma melhor resistência à corrosão. Kozuka et al [68] estudaram refratários do sistema $MgO - CaO - ZrO_2$, para os quais a quantidade de CaO adicionada foi apenas suficiente para promover colagem. A zircônia incorporada ao sistema foi na ordem de 15%, favorecendo a formação de $CaZrO_3$, fase de alta resistência à hidratação. No

entanto, em fornos cujo uso de resíduos é intenso, estes refratários apresentam lascamento estrutural severo. Ajustes na composição granulométrica e na quantidade de impurezas permitem melhora significativa na resistência ao lascamento [69]. Kajita et al [44] avaliaram a resistência ao lascamento de tijolos refratários do sistema MgO – CaO – ZrO₂, constatando uma melhora apreciável nesta propriedade, comparável à de tijolos de magnésia-cromita.

Segundo Radovanovic [70] MgO, CaO e ZrO₂, quando em presença dos componentes principais da zona de queima dos fornos de cimento, formam compostos de alto ponto de fusão, conforme mostrado nas reações de (48) a (52). Em todas as reações existe a formação de zirconato de cálcio que associado à mervinita (C₃MS₂) permite a formação de colagem protetora. Esta constatação comprova que mervinita não é prejudicial para a formação de colagem quando comparados com os compostos de aluminato de cálcio provenientes da reação com espinélio.



Para aumentar a resistência ao ataque por cloretos e sulfetos Kawamoto et al [66] adicionaram MgO na composição de um tijolo dolomítico contendo zirconia, o que levou a uma composição final de 58,5% de MgO, 37,1% de CaO e 1,8% de ZrO₂. Este procedimento propiciou a redução da formação de compostos de baixo ponto de fusão entre CaO e cloretos ou sulfetos. Indiretamente melhorou a resistência à hidratação e reduziu a formação de CaCO₃ devido à reação entre CaO e CO₂.

Existem ainda tecnologias que utilizam tijolos de magnésia-zircônia, magnésia-cálcio-zircônia, magnésia-espinélio-zircônia, magnésia-hercinita

(FeAl_2O_4) e magnésia-galaxita (MnAl_2O_4) [14, 65, 66, 71, 72]. Contudo, grande parte dos desenvolvimentos fica compreendida entre os sistemas $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ e CaO-MgO-ZrO_2 . As literaturas indicam que os melhores desenvolvimentos são os tijolos de magnésia-espínélio de quarta geração para as zonas de transição e dolomita-magnésia-zircônia para a zona de queima. Este último, contudo, ainda apresenta problemas de hidratação. Tijolos de magnésia-espínélio-zircônia são desenvolvimentos bastante recentes, mas também parece um caminho interessante a ser trilhado. Apesar de tudo, o leque de opções ainda é bastante limitado e esbarra em um ponto fundamental, a utilização da zircônia e magnésia eletrofundida ou sinterizada. Ambas as matérias primas têm preços elevados no mercado quando comparadas à cromita, tornando estas tecnologias pouco atrativas inicialmente. Guo [61], no entanto, aponta a necessidade de utilização cada vez maior de matérias primas sintéticas para a melhoria de propriedades e redução de custos de parada para a manutenção refratária. Em países como Japão, ao menos que legislações ambientais mais rigorosas passem a atuar, pouco será feito para a utilização destas novas tecnologias. Dados de 2003 apontam que apenas 23% dos fornos de cimento japoneses possuem revestimentos livres de cromo [73]. Os refratários de magnésia-hercinita pareceram ser inicialmente uma tecnologia bastante promissora, mas exigem operações dos fornos bem controladas e limitações quanto ao uso de combustíveis e matérias primas alternativas. Estes refratários apresentam colagem protetora comparável aos dos tijolos dolomíticos, pois ocorre a formação de compostos de alta viscosidade de cálcio-ferrita e aluminato de cálcio na interface refratário-clínquer. Além disso, hercinita não é corroída por cloretos alcalinos e é capaz de promover altíssima flexibilidade nos refratários, mesmo em pequenas quantidades [74]. A figura 2.14 apresenta uma cronologia de desenvolvimento dos tijolos refratários para a zona de queima de fornos de cimento [14].

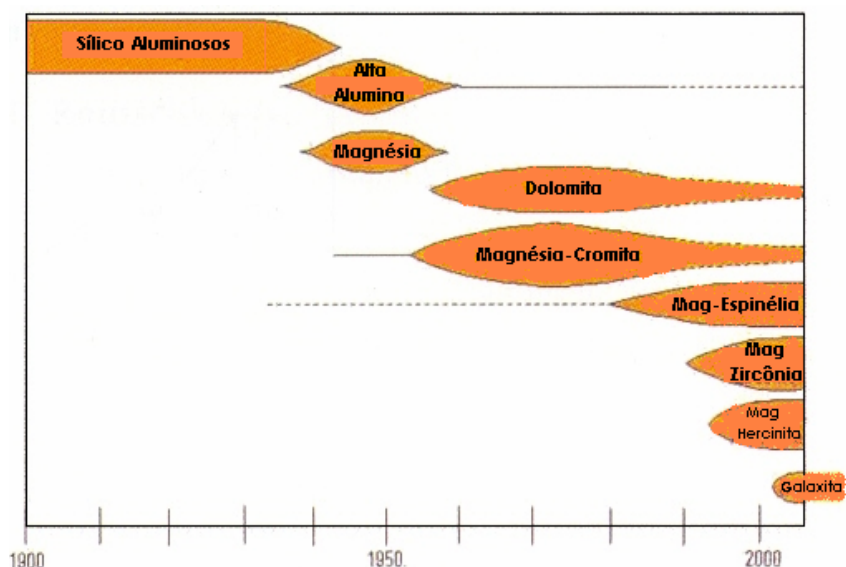


Figura 2.14 – Cronologia de desenvolvimento de tijolos refratários para a zona de queima [14].

2.7. Os Agregados Refratários e suas Propriedades

Em termos de constituição, normalmente os refratários são compostos por uma fração de materiais pouco reativos, denominados agregados; e uma fração fina e reativa com maior área específica, denominada matriz. Uma vez que a matriz é a região mais reativa do sistema, a maioria dos estudos em refratários tem como objetivo avaliá-la e aprimorá-la, visando melhoria geral de propriedades. Pouca atenção é dada à fração menos reativa, sendo poucas as publicações que abordam a influência dos agregados no desempenho geral dos refratários. Acredita-se que o correto conhecimento das propriedades dos agregados poderia auxiliar de maneira significativa o projeto de refratários com melhores características. Desta forma, a engenharia de microestrutura deveria focar não apenas a interação matriz-agregado, mas também o projeto de agregados refratários mais adequados para cada tipo de solicitação.

São muito poucas as propriedades ou características avaliadas nos agregados refratários devido única e exclusivamente às pequenas dimensões dos mesmos quando comparados com as dimensões da peça final. Dentre estas propriedades ou características, destacam-se: composição química, composição mineralógica, tamanho de cristal, porosidade aparente, massa

específica aparente, massa específica real e distribuição granulométrica. Estas características são insuficientes para possibilitar inferência sobre o desempenho do refratário final nos diversos meios e solicitações nos quais se encontram.

Por outro lado, quando se consideram agregados polifásicos a influência das diversas fases passa a ser significativa na propriedade final do agregado, possibilitando a engenharia correta da microestrutura para o cumprimento de determinadas funções na peça final.

A produção de agregados refratários, seja por eletrofusão ou por sinterização, envolve processos a altas temperaturas que propiciam a formação de fases com propriedades físicas e/ou químicas distintas, dando origem aos chamados compósitos. Uma definição mais atual de compósitos seria a de materiais nos quais novas fases são adicionadas intencionalmente de modo a promoverem melhoria de propriedades [75]. Desta forma, porosidade e aditivos seriam desconsiderados para o estudo dos compósitos cerâmicos.

A primeira incoerência que se observa quando da produção de um compósito cerâmico obtido a alta temperatura é a presença de fases com coeficientes de expansão térmica distintos que ocasionam tensões dentro do agregado e resultam um coeficiente de expansão diferenciado.

Uma forma simplificada, mas bastante útil para avaliação do nível de tensões gerado, foi proposta por Selsing [76] que considera uma inclusão esférica de raio $R_{inclusão}$ dispersa em uma matriz infinita e isotrópica de módulo elástico E_{matriz} e razão de Poisson ν_{matriz} . Nestas condições e a uma distância r_{dist} do centro da inclusão, as tensões radiais (p_r) e tangenciais (p_t) geradas podem ser expressas pela equação (53).

$$p_r = -2p_t = -P_{inclusão} \cdot R_{inclusão}^3 / r_{dist}^3 \quad (53)$$

Nesta equação $P_{inclusão}$ representa a pressão hidrostática presente na inclusão, sendo expressa pela equação (54).

$$P_{\text{inclusão}} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_{\text{matriz}}}{2E_{\text{matriz}}} + \frac{1 - 2\nu_{\text{inclusão}}}{E_{\text{inclusão}}}}, \quad (54)$$

onde $\Delta\alpha$ corresponde à diferença em coeficientes de expansão térmica das duas fases, ΔT é a faixa de resfriamento considerada, $\nu_{\text{inclusão}}$ é a razão de Poisson da inclusão e $E_{\text{inclusão}}$ é o módulo elástico da inclusão.

É extremamente importante mencionar que ΔT representa a diferença entre a temperatura na qual a relaxação de tensão, devido à piroplasticidade, passa a ser negligenciável e a temperatura ambiente. A partir deste momento, tensões térmicas passam a atuar tanto na inclusão como na matriz do agregado.

Por outro lado, o coeficiente de expansão térmica resultante da incorporação de inclusões no sistema pode ser determinado por diversas equações publicadas na literatura. Turner derivou a equação (55) dada a seguir [77].

$$\alpha_{\text{comp}} = \frac{\sum \alpha_i \cdot K_i \cdot F_i / \rho_i}{\sum K_i \cdot F_i / \rho_i}, \quad (55)$$

onde α_i , K_i , F_i e ρ_i são, respectivamente, o coeficiente de expansão térmica, o módulo de compressibilidade, a fração em peso e a densidade do componente i . A equação (55) assume que as tensões térmicas geradas no corpo não são grandes o suficiente para ocasionar ruptura do mesmo, que cada componente está tensionado de forma a seguir as mudanças dimensionais na mesma taxa dos demais componentes e que as deformações de cisalhamento são negligenciáveis. Quando o coeficiente de Poisson dos constituintes for a mesma, o módulo de compressibilidade pode ser substituído pelo módulo de Young.

A maioria dos modelos existentes na literatura considera situações onde existe a presença de uma fase vítrea contínua na matriz e uma fase cristalina como inclusão. Fulrath [78] considerou um modelo para a avaliação de tensões nesta condição, onde inclusões cristalinas estão em contato íntimo e uma matriz vítrea preenche os vazios entre as fases cristalinas. Este modelo

oferece uma variedade de configurações de tensões, conforme mostrado na figura 2.15. Na primeira condição (a) o coeficiente de expansão térmica da matriz é superior ao da inclusão o que ocasiona um estado compressivo nas inclusões. Em contrapartida, geram-se tensões tangenciais na matriz o que implicaria na formação de uma interface inclusão-matriz bastante resistente. Nesta condição dois tipos de trincas poderão surgir no sistema: na interface matriz-inclusão (figura 2.16(a)) ou no interior da inclusão (figura 2.16(b)) [79]. Por outro lado, quando o coeficiente de expansão térmica das inclusões for maior que o da matriz (figura 2.15 condição b), ocorre geração de um estado compressivo na matriz e um estado de tração nas inclusões, podendo gerar trincas radiais (figura 2.16(c)) com degradação mais severa da resistência mecânica do agregado.

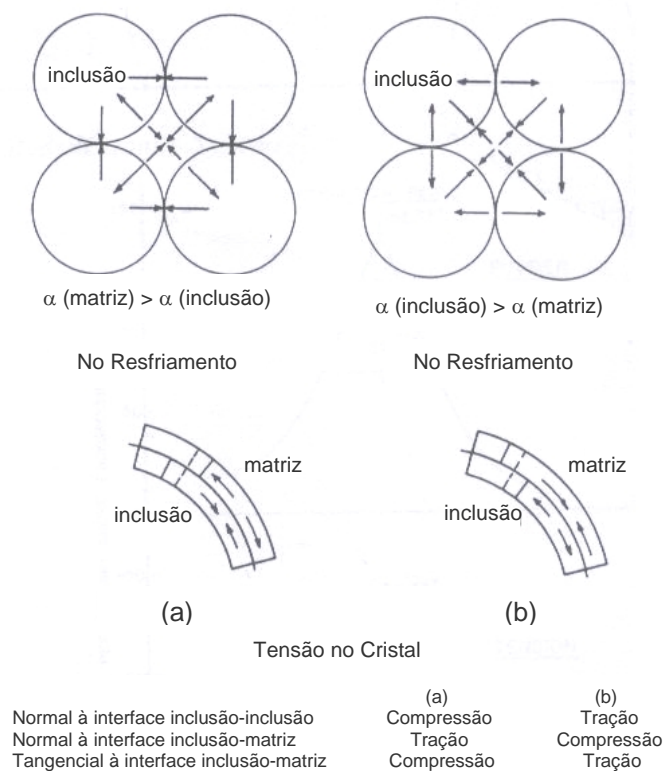


Figura 2.15 – Configuração de tensões no modelo de compactação vitro-cristalino em um empacotamento cúbico de esferas cristalinas [78].

Em agregados polifásicos o modelo proposto por Fulrath apresenta algumas imperfeições. Inicialmente as inclusões não são perfeitamente esféricas e normalmente não homogêneas, apresentando imperfeições como interface, porosidade e falta de esfericidade. Em uma segunda análise, o empacotamento das partículas foge largamente do sistema cúbico simples, sendo muitas vezes uma dispersão de inclusões e não um empacotamento em si.

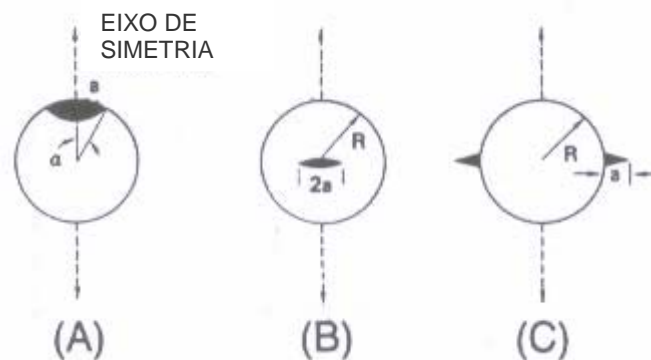


Figura 2.16 – Inclusão esférica em uma matriz de coeficiente de dilatação distinto. Microtrincamento (a) na interface, (b) no centro da inclusão e (c) radial na matriz [79].

Por outro lado, a matriz de agregados polifásicos também não se apresenta de forma homogênea, mostrando os mesmos tipos de imperfeições que as inclusões. Nestas condições as tensões geradas nestas imperfeições podem comprometer o desempenho do agregado polifásico.

Em um outro tipo de análise, onde se considera uma matriz homogênea, a tensão gerada durante o resfriamento pode ser elevada o suficiente para ocasionar a ruptura da matriz. Esta condição ocorreria quando $r_{dist} = R_{inclusão}$ na equação (53), favorecendo tensões radiais e tangenciais máximas. Considerando-se todos os parâmetros constantes, ou seja, matriz e inclusão sempre compostos dos mesmos materiais; existiria uma dimensão máxima de inclusão na qual, valores superiores ocasionariam a ruptura da matriz, conforme apresentado na equação (56) a seguir. Na condição de

imperfeições na matriz esta situação se tornaria ainda mais crítica, reduzindo ainda mais a dimensão máxima da inclusão.

$$R_{\text{crítico}} \geq \frac{8 \cdot \gamma_s}{P_{\text{inclusão}}^2 \left[\frac{(1 + \nu_{\text{matriz}})}{E_{\text{matriz}}} + 2 \frac{(1 - 2 \cdot \nu_{\text{inclusão}})}{E_{\text{inclusão}}} \right]}, \quad (56)$$

onde γ_s é a energia necessária para a geração de duas novas superfícies. Em se tratando de materiais refratários, a presença de trincas no sistema é inevitável. Desta forma, agregados isentos de trincas não seria a maior preocupação para o seu projeto. Na realidade, os esforços devem estar concentrados no projeto de microestruturas capazes de consumir a energia necessária para a propagação da trinca, ocasionando o fenômeno conhecido como curva-R crescente.

Materiais refratários que apresentam comportamento de curva-R crescente são capazes de dissipar a energia armazenada no interior do refratário, aliviando tensões. Trabalhos de Bradt et al [80] e Claussen et al [81] mostram claramente que grande parte das cerâmicas que apresentam resistência ao dano por choque térmico (resistência ao lascamento térmico), exibe um comportamento pronunciado de curva-R crescente. A influência deste comportamento na resistência ao lascamento dos refratários parece também evidente; porém, faltam dados que confirmem esta correlação.

Existem várias formas de se aumentar a resistência à propagação de trincas nos materiais cerâmicos; contudo, a inclusão de uma segunda fase no material parece ser o método mais eficiente. Muitos mecanismos foram propostos para a geração de curva-R crescente, destacando-se: deflexão de trinca, microtrincamento, tensão residual, ancoragem da frente da trinca, intertravamento e transformação de fases. Estes mecanismos dificilmente atuam de forma isolada, operando simultaneamente.

A deflexão da trinca pode ser ocasionada pela presença de contornos de grão, inclusões resistentes de uma segunda fase ou por campos de tensão residual. Dois tipos de deflexão podem ser distinguidos:

- 1) desvio paralelo da frente da trinca;

- 2) desvio normal da frente da trinca.

Análises de mecanismos de fratura mostram que o desvio normal da frente da trinca é mais favorável para aumento de resistência à sua propagação. A deflexão depende apenas da fração volumétrica e do formato das inclusões. Inclusões em forma de bastão com alta razão de aspecto favorecem máxima deflexão, conforme apresentado na figura 2.17 [82]. A grande vantagem do mecanismo de deflexão de trincas está no fato do mesmo ser independente da temperatura e do tamanho das partículas.

O mecanismo de tenacificação por microtrincamento ocorre em microestruturas cerâmicas que contêm tensão residual localizada, podendo surgir em quatro casos distintos:

- 1) anisotropia de expansão térmica, ou seja, a inclusão apresenta distintos coeficientes de expansão, dependendo da direção cristalográfica avaliada;
- 2) inclusão que apresenta transformação de fase durante resfriamento;
- 3) inclusão com coeficiente de expansão diferente da matriz;
- 4) inclusão com módulo de elasticidade diferente da matriz.

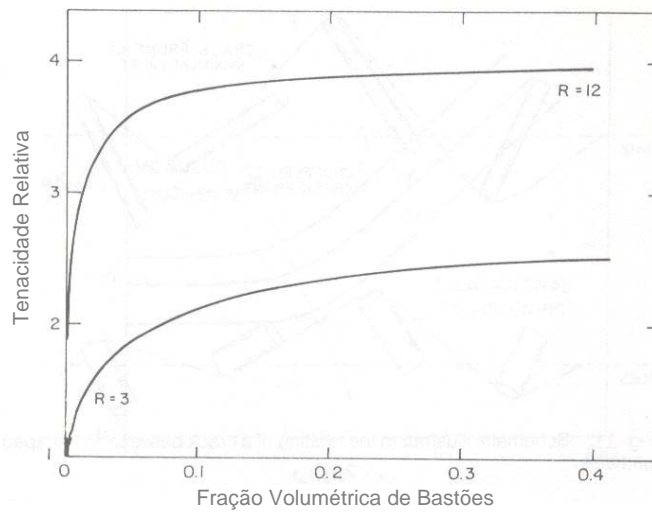


Figura 2.17 – Efeito de partículas de formato de bastão na tenacidade à fratura. No gráfico em questão R representa a razão de aspecto [82].

A tenacificação decorrente do microtrincamento ocorre por meio de dois processos. No primeiro, existe uma redução do módulo elástico devido ao excesso de trincas. Inúmeros autores propuseram equações que mostram a dependência do módulo elástico com a porosidade, como a equação (57) de Hasselman [77], equação (58) de Spriggs [83] e a equação (59) de MacKenzie [77].

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 - a.Po}{1 + (a - 1).Po} \quad (57)$$

$$\frac{E}{E_0} = e^{-bPo} \quad e \quad (58)$$

$$\frac{E}{E_0} = 1 - 1,9.Po + 0,9.Po^2 \quad (59)$$

onde Po é a fração volumétrica de porosidade, E_0 é o módulo elástico para o corpo cerâmico isento de poros, a e b são constantes empíricas. A equação de MacKenzie, por exemplo, mostra que 5 % de porosidade são capazes de reduzir em 10 % o valor do módulo elástico inicial.

O segundo processo de tenacificação ocorre devido à expansão induzida pelas microtrincas, sendo este o mais eficiente para aumento da resistência à propagação da trinca. Contudo, este processo requer tamanho de grãos ou partículas bastante estreitos, conforme apresentado nos gráficos das figuras 2.18 [84] e 2.19 [82].

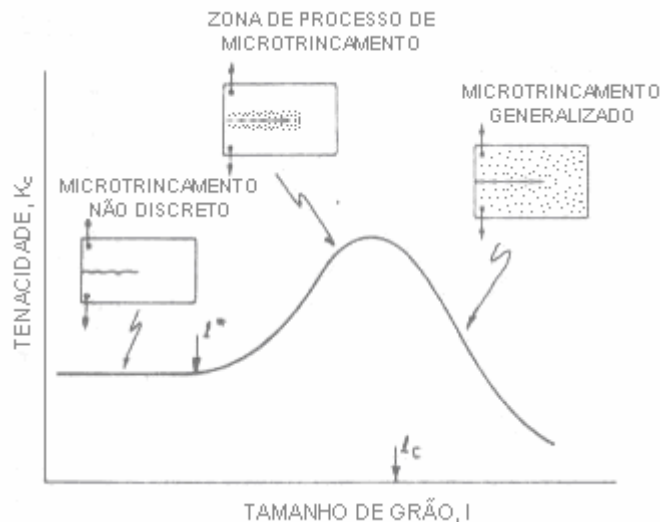


Figura 2.18 – Influência do tamanho de grão no processo de tenacificação por microtrincamento [84].

Como principal inconveniente do mecanismo de tenacificação por microtrincamento, destaca-se o fato do mesmo ser termo sensível, ou seja, a incompatibilidade de coeficientes de expansão reduz à medida que a temperatura do sistema se eleva.

O terceiro mecanismo de tenacificação, devido à presença de uma segunda fase, é caracterizado pelo processo de transformação martensítica da zircônia. Quando esta cerâmica é resfriada da fase tetragonal para a monoclinica ocorre um aumento de aproximadamente 4% em volume e 7% de distorções cisalhantes. A existência de uma matriz rígida pode prevenir esta transformação espontânea, mantendo as inclusões de ZrO_2 sempre em um estado altamente compressivo. À medida que a trinca caminha no sólido a zircônia vai se transformando novamente na fase monoclinica, ocasionando um comportamento semelhante ao de curva-R crescente, conforme ilustrado

na figura 2.20 [82]. Percebe-se claramente a dependência deste mecanismo com o tamanho das partículas de zircônia e com a temperatura do processo.

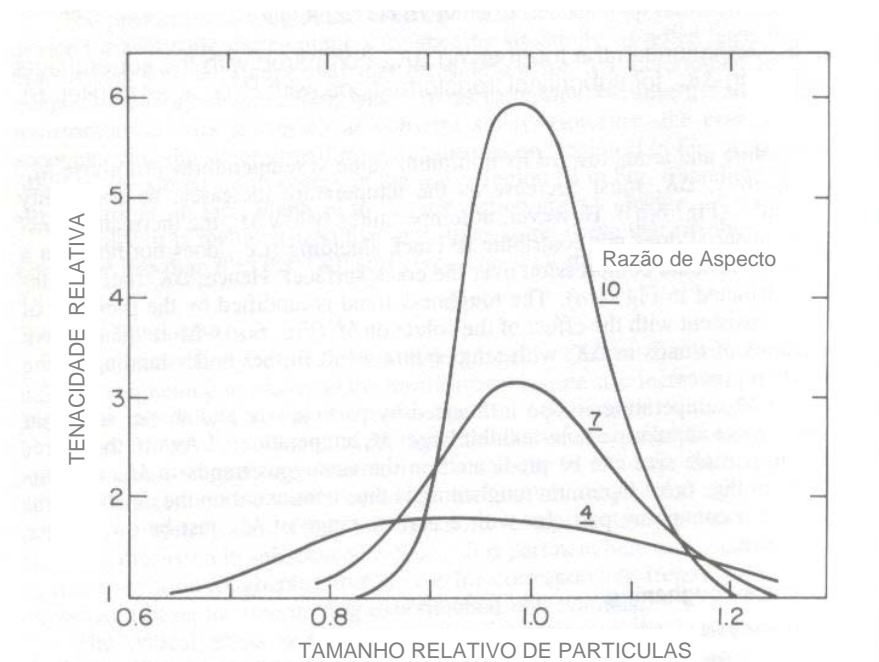


Figura 2.19 – Influência do tamanho de partícula no processo de tenacificação por microtrincamento [82].

O quarto mecanismo envolve o intertravamento mecânico de grãos protuberantes em uma superfície de fratura grosseira. Este mecanismo é muito comum em tijolos refratários que utilizam em sua formulação agregados grosseiros. Este mecanismo é o único que ocorre no rastro da trinca e sua grande vantagem está no fato do mesmo ser independente da temperatura.

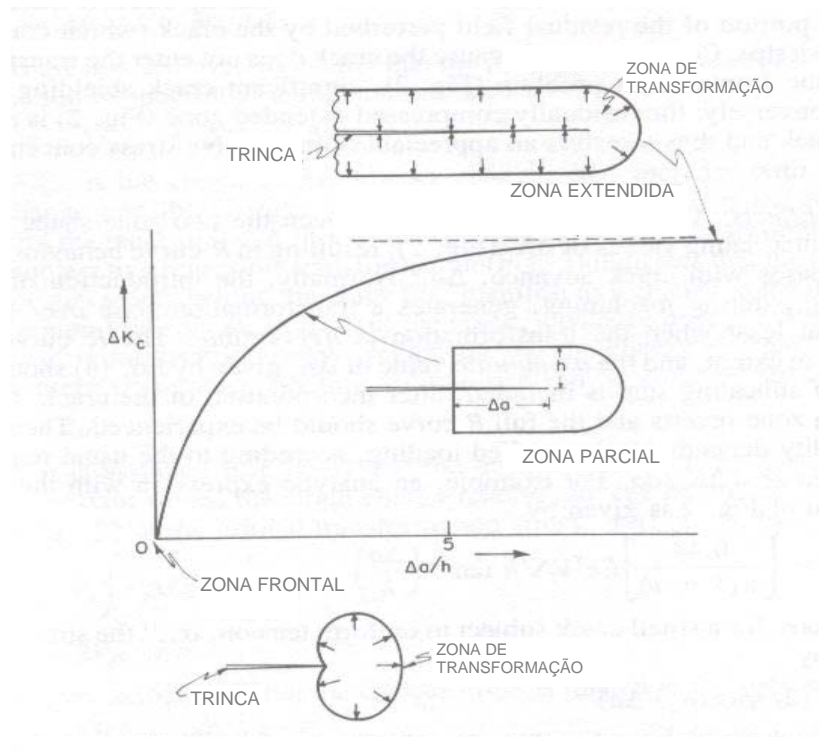


Figura 2.20 – Mecanismo de tenacificação por transformação martensítica da zircônia [82].

2.8. O Processo de Eletrofusão e os Agregados Eletrofundidos

O processo industrial de eletrofusão foi inicialmente creditado a Charles B. Jacobs que propôs em 1897 um forno elétrico totalmente revestido de grafite para a produção de alumina eletrofundida. Além do alto custo do forno, o mesmo somente podia ser utilizado uma única vez, tornando o processo praticamente inviável. Em 1904 Aldous Higgins propôs o primeiro forno industrial de eletrofusão de óxidos resfriado a água, imortalizando também seu nome no forno conhecido atualmente como Higgins [85].

Atualmente existem três tipos de fornos a arco: pote, basculante e de vazamento. Destes três tipos, apenas os dois primeiros são utilizados para a produção de agregados eletrofundidos [85]. Os de tipo pote apresentam ainda três variações, Higgins, Hutchins e híbrido. O de tipo Higgins é constituído de uma capa metálica em forma de tronco de cone, onde o diâmetro maior se localiza na parte inferior do forno e o diâmetro menor na parte superior. A capa é colocada sobre uma estrutura revestida de material refratário,

denominada base. O forno do tipo Hutchins tem o formato de um copo, sendo que todo o conjunto é colocado dentro de uma piscina com água para a realização da fusão. O forno híbrido é basicamente um Higgins com capa invertida, ou seja, diâmetro maior na parte superior do forno e diâmetro menor na parte inferior. Todos estes fornos não permitem produções contínuas; o material é resfriado no interior do próprio forno antes de ser submetido às etapas subseqüentes do processo. A grande vantagem dos fornos do tipo pote é permitir a geração de agregados com cristais bem desenvolvidos e adequados ao uso refratário. O forno basculante, por sua vez, possibilita processos contínuos de produção, apresentando alta produtividade, mas baixa flexibilidade. O processo de eletrofusão em forno basculante permite a produção tanto de agregados como de tijolos eletrofundidos. Neste último caso, o líquido fundido, normalmente alumina-zircônia-sílica (AZS), β -alumina ou mulita; é vazado em moldes de grafite em formato de blocos. Estes refratários são utilizados em fornos de vidro, devido à alta durabilidade. Para a produção de agregados refratários o forno basculante é o menos indicado, uma vez que os cristais formados apresentam menores dimensões que os produzidos nos fornos do tipo pote. Sua construção se assemelha ao dos fornos de aciaria elétrica. A carcaça metálica de fundo esferoidal é fixada em um anel conectado a dois pontos de rolagem fixados sobre colunas. Na parte oposta do anel existem dois pistões responsáveis pelo processo de basculagem do conjunto. O forno basculante é refrigerado à água e utiliza revestimento interno de grafite.

A produção de agregados refratários em fornos intermitentes ou contínuos segue, após etapa de fusão, o mesmo processo. Blocos do material fundido e resfriado por tempo adequado são cominuídos para obtenção de uma distribuição granulométrica bastante ampla. Todo material é então submetido a um tratamento magnético, visando à eliminação de impurezas metálicas do processo de cominuição. O material é classificado granulometricamente em peneiras de alta capacidade produtiva, estreitando a distribuição granulométrica original. O produto é então inspecionado, ensacado e comercializado.

A partir da década de 40 os primeiros agregados de alta alumina começaram a surgir na indústria de refratários. Alumina tabular e eletrofundida

passaram a ser largamente utilizadas na fração grossa e fina de peças formadas e não-formadas. Aluminas tabulares são produzidas por processo de sinterização em fornos contínuos a temperaturas da ordem de 1925°C. Sua produção caracteriza o processo de formação de agregados por sinterização. As aluminas eletrofundidas, por sua vez, caracterizam o processo de produção de agregados por eletrofusão. Ambos os processos são largamente utilizados, gerando produtos com características ligeiramente distintas. Normalmente os agregados obtidos por eletrofusão são mais resistentes ao ataque químico, enquanto os obtidos por sinterização resistem melhor ao dano por choque térmico, apresentando também custos inferiores de produção. Apesar de vários produtores de refratários defenderem a utilização de um ou outro tipo de agregado, a escolha está muito mais associada a questões mercadológicas do que técnicas. No Brasil, por exemplo, os agregados eletrofundidos são mais largamente utilizados por existirem produtores locais. Agregados sinterizados são comumente importados, ficando atrelados às variações cambiais.

É notória a importância do controle da microestrutura em agregados refratários, tendo em vista sua influência nas propriedades. Contudo, o controle da microestrutura depende de parâmetros de processos produtivos não tão facilmente gerenciáveis. Provavelmente o trabalho mais extenso a respeito do controle da microestrutura de eletrofundidos se deva a Alper [86]. Este pesquisador lista quatro variáveis capazes de influenciar diretamente a microestrutura dos eletrofundidos, são elas:

- 1) comprimento do arco elétrico;
- 2) taxa de resfriamento e gradiente térmico;
- 3) temperatura do líquido;
- 4) fase gasosa dissolvida e volatilização.

Deve-se destacar que todas estas variáveis são de difícil controle e muito falta investigar de modo a garantir microestruturas mais homogêneas e controladas.

Comprimento do Arco Elétrico – O comprimento do arco é controlado pela relação corrente elétrica-voltagem para uma mesma potência disponível de operação. Quanto maior a voltagem de operação do forno, maior o comprimento do arco elétrico disponível. Conseqüentemente, menor o contato entre o banho líquido e os eletrodos de grafite, proporcionando menor redução dos materiais fundidos.

O estado de oxidação pode ter um efeito significativo no tipo de fase formada e em sua distribuição. Composições com 90% de MgO e 10% de TiO_2 podem apresentar microestruturas distintas, dependendo do estado de oxidação do sistema. Em condições redutoras uma grande parte dos íons titânio estará no estado 3+. Durante o resfriamento estes íons se precipitam na forma de espinélio $MgTi_2O_4$, ficando retido na rede cristalina do periclásio. Por outro lado, caso a atmosfera do forno seja oxidante, boa parte dos íons titânio estará no estado 4+ e propiciará a formação de ortotitanato de magnésio (Mg_2TiO_4) como fase intergranular.

Taxa de Resfriamento e Gradiente Térmico – A condutividade térmica e a espessura da capa do forno interferem também na microestrutura do eletrofundido. Quanto mais rápido o material resfriar, menores serão as dendritas formadas e, portanto, mais homogênea a estrutura do material após solidificação. Contudo, dendritas pequenas não contribuem para o aumento da resistência à corrosão e erosão do eletrofundido, pois apresentam maiores áreas específicas.

Por outro lado, se o resfriamento for muito lento pode ocorrer segregação dentro do bloco fundido, pois as fases menos refratárias e conseqüentemente com temperaturas de solidificação menores, tendem a se concentrarem no interior do bloco. Além disso, o crescimento das fases secundárias pode prejudicar o surgimento de mecanismos de tenacificação abordados anteriormente. Contudo, a taxa de resfriamento e o gradiente

térmico são parâmetros de controle muito complexos, permitindo um campo amplo de estudos.

A alteração da quantidade de componentes em uma composição bifásica é uma forma bastante eficiente de controle microestrutural. Considerando-se o diagrama MgO-TiO₂ apresentado na figura 2.21 [87] a seguir, pode-se fazer as seguintes observações: a região entre 68 e 100 mol por cento de TiO₂ permite a formação das fases titânia e MgO.2TiO₂. Supondo uma temperatura de 1950°C para o sistema e duas composições distintas, sendo a primeira coincidente com o eutético e a segunda com 95 mol por cento de titânia; percebe-se que o resfriamento da composição eutética favorece a formação de uma estrutura mais refinada, pois a fase líquida homogênea presente no interior do forno transforma-se instantaneamente nas fases titânia e MgO.2TiO₂; enquanto a segunda composição permite o crescimento de cristais de titânia que podem ser tão desenvolvidos quanto menor for a taxa de resfriamento imposta ao sistema.

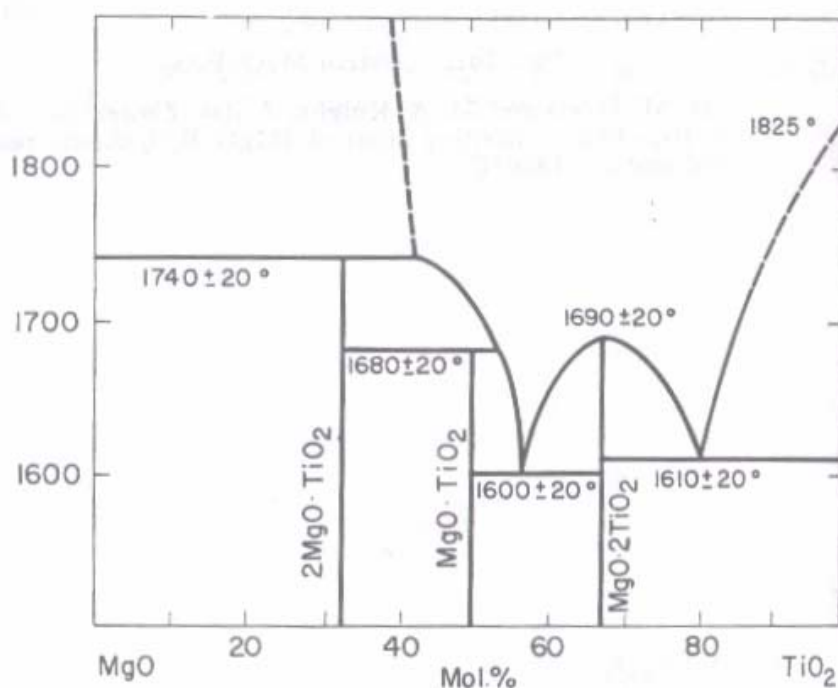


Figura 2.21 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO-TiO₂ [87].

Temperatura do Líquido – Excesso de energia de fusão pode ocasionar um fenômeno de sobre-aquecimento da fase líquida. Este fenômeno gera aumento de porosidade devido à formação de óxidos voláteis (usualmente sub-óxidos).

Fase Gasosa Dissolvida e Volatilização – Fase gasosa dissolvida pode gerar micro ou macroporosidade no material eletrofundido, além de diminuir a taxa de solidificação. Por outro lado, o processo de fusão garante a redução de impurezas de baixo ponto de fusão e que se concentram nos contornos de grão. Isto se deve ao fato da maioria destas impurezas apresentarem altas pressões de vapores, sendo as mesmas parcialmente volatilizadas durante a eletrofusão. Um exemplo típico desta tecnologia é a purificação de zirconita. Durante o processo de eletrofusão adiciona-se carbono que promove a redução da sílica e volatilização de SiO que deixa o sistema, aumentando o teor de ZrO₂ do banho.

2.9. A Influência das Propriedades dos Agregados nas Propriedades dos Refratários

Até o momento foi discutida a importância de se controlar parâmetros microestruturais de agregados refratários, visando obtenção de boas propriedades. Contudo, pouco se sabe a respeito da influência das propriedades dos agregados nas propriedades finais dos refratários. Na realidade são raríssimos os trabalhos que estudam esta correlação. O que se acredita é que os efeitos de um agregado muito bem projetado influem de maneira aditiva nas propriedades do produto refratário. Logicamente não teria razão alguma um trabalho profundo e extenso no desenvolvimento de agregados potenciais sem ao menos dedicar uma boa parcela dos esforços no projeto de uma matriz suficientemente adequada para suportar o agregado.

Saito et al [88] em trabalho recentemente publicado mostraram claramente, mas não extensivamente, a influência da microestrutura de agregados de alumina-zircônia na resistência ao dano por choque térmico de

refratários do sistema alumina – alumina-zircônia – carbono. Dois tipos de agregados foram testados, um deles contendo uma microestrutura mais grosseira e bastante friável e o segundo tipo, apresentando uma estrutura mais intrincada onde pequenos cristais de alumina primária estavam dispersos em um eutético de alumina-zircônia.

Amostras de refratários foram mergulhadas por dois minutos em ferro gusa líquido, mantido entre 1550 e 1600°C. As amostras eram então retiradas e tinham o seu módulo de elasticidade avaliado antes e após ensaio. O refratário composto de alumina-zircônia de microestrutura intrincada apresentou redução de módulo de elasticidade de aproximadamente 42% contra 80% do refratário com alumina-zircônia de microestrutura grosseira. A figura 2.22 ilustra de forma esquemática a influência de ambos agregados no refratário.

Existe ainda um campo bastante vasto para a exploração de agregados refratários. Além dos componentes comumente citados em literatura existem ainda alguns poucos componentes fracamente explorados em refratários e que podem resultar em propriedades interessantes, tais como: TiO_2 , B_4C , Al_4SiC_4 , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ e Al_4ZrC_4 [89]. A titânia, por exemplo, tem surgido na literatura técnica em composições de agregados do sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [90 – 92]. Agregados compostos de titanato de alumínio e espinélio mostraram excelente resistência ao dano por choque térmico. Por outro lado, composições de agregados contendo periclásio e solução sólida de MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 apresentaram excelente resistência à penetração de escórias básicas.

Makino et al [92] avaliaram composições do sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (MTA) para refratários em fornos de cimento como possíveis substitutos aos refratários a base de cromita e espinélio. Resultados preliminares mostraram resistência ao dano por choque térmico superior ao dos refratários de magnésia-cromita, mas inferior ao dos refratários de magnésia-espinélio. Corpos de prova do sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ submetidos a ataque de cimento com adição de 10% de sulfato de cálcio mostraram resultados superiores ao dos refratários de magnésia-espinélio e bastante similares ao dos refratários de magnésia-cromita. Em linhas gerais, refratários do sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ possuem potencial para utilização em fornos de cimento. A tabela

2.XIII apresenta um comparativo entre refratários do sistema $MgO - TiO_2 - Al_2O_3$, refratários de magnésia, magnésia-cromita e magnésia-espinélio.

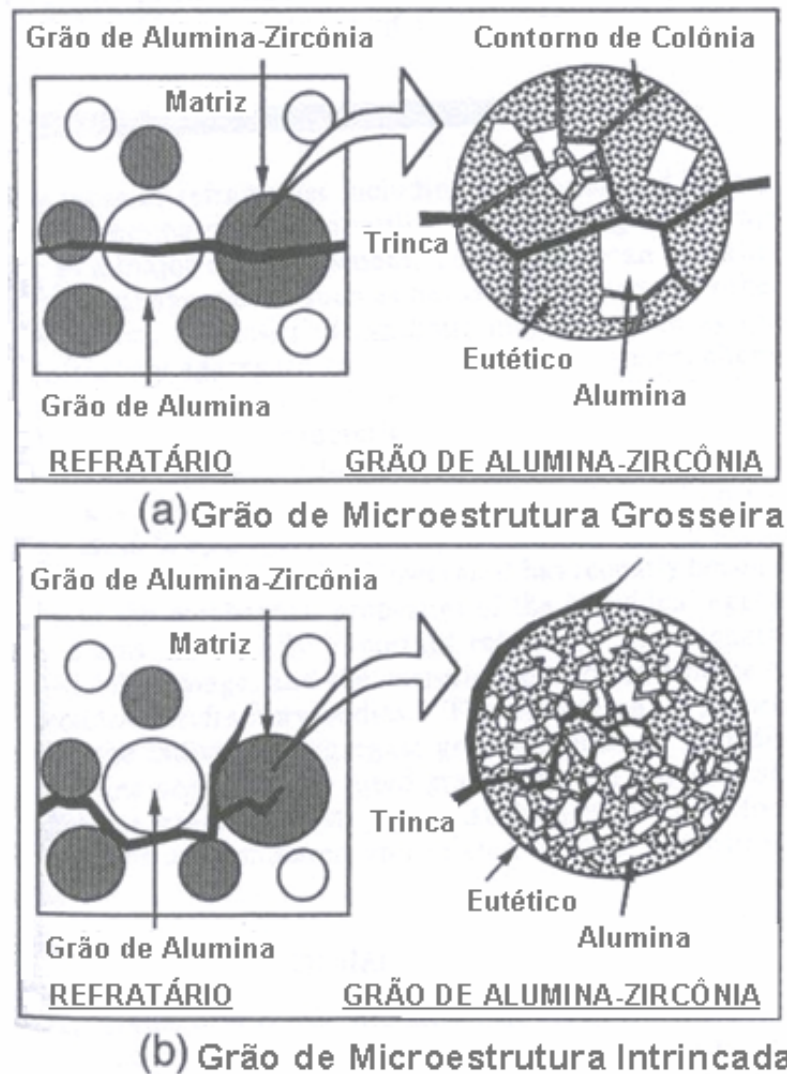


Figura 2.22 – Ilustração esquematizando a influência dos agregados de alumina-zircônia na resistência ao dano por choque térmico. (a) Agregado de microestrutura grosseira. (b) Agregado de microestrutura intrincada [88].

Tabela 2.XIII – Comparativo entre vários tipos de refratários [92].

	Magnésia	MgO–Cr ₂ O ₃	MgO–Espinélio	MgO–MTA
Resistência à Penetração de Clínquer + Sulfato	□	O	Δ	O
Resistência ao Dano por Choque Térmico	□	□	O	Δ
Custo	O	O	O	□
Danos Ambientais	O	□	O	O

O: Boa, Δ: Moderada, □: Ruim

Além dos agregados do sistema MgO – TiO₂ – Al₂O₃, agregados de magnésia enriquecidos com óxido de ferro [93] e agregados de hercinita sintética (FeAl₂O₄) [94] vêm sendo utilizados com relativo sucesso. Magnésia enriquecida com óxido de ferro proporciona uma maior compatibilidade do refratário com o clínquer de cimento e uma melhor resistência à flexão a altas temperaturas. Agregados de hercinita melhoram a resistência ao lascamento dos tijolos, a colagem protetora e a resistência ao ataque de sais alcalinos e sulfatos. Contudo, em condições onde a atmosfera torna-se predominantemente redutora, os refratários com agregados magnésia enriquecidos com óxido de ferro ou com agregados de hercinita sintética devem ser utilizados com certa ressalva, devido à maior predisposição de redução do óxido de ferro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão abordadas as principais metodologias empregadas no desenvolvimento e caracterização de agregados eletrofundidos utilizados para a produção de refratários para a zona de queima de fornos de cimento.

Em linhas gerais, o trabalho pode ser dividido em duas etapas distintas: a primeira etapa visou a obtenção e caracterização dos agregados propriamente ditos, enquanto a segunda etapa buscou a avaliação das propriedades dos refratários confeccionados com os agregados mais promissores em condições e ensaios normalmente utilizados para avaliação de refratários em zona de queima de fornos de cimento.

3.1. Avaliação de Sistemas Refratários

Antes mesmo de se obter os agregados refratários eletrofundidos, foi realizado um estudo exploratório visando uma economia de tempo e recursos demandada no processo de eletrofusão. Esta etapa preliminar foi baseada nos trabalhos de Radovanovic et al [62, 70] e teve como objetivo uma avaliação termodinâmica das reações que ocorrem entre fases refratárias frente as fases presentes no clínquer de cimento Portland. Como o forno rotativo de cimento é um sistema dinâmico, este estudo permitiria inferir sobre as primeiras fases formadas durante as reações do clínquer com o revestimento refratário. Dependendo do produto destas reações, um sistema poderia ser ou não considerado como promissor para utilização na zona de queima dos fornos de cimento. Apesar de muitas das reações aqui avaliadas já terem sido previstas nos trabalhos de Radovanovic et al; optou-se por refazê-las, visando validar o método frente a comunidade científica.

Os sistemas que inicialmente despertaram interesse neste estudo cinético são apresentados na figura 3.1 [87] e estão listados a seguir:

- $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

- $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$.



Além do espinélio de magnésia-alumina ($\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$) e do periclásio (MgO), que já vêm sendo largamente empregadas na indústria de cimento; as fases forsterita (2MgO.SiO_2), qandilita (2MgO.TiO_2), perovskita (CaO.TiO_2) e $3\text{CaO}.2\text{TiO}_2$ despertaram interesse pelos seguintes motivos: foram pouco ou nunca antes estudadas para aplicação em sistemas refratários para fornos de cimento, não apresentam magnésia ou cálcia livre que vêm a comprometer tanto a resistência ao lascamento como à hidratação, respectivamente, e por apresentarem custos relativamente inferiores quando comparadas com fases que contenham zircônia na composição.

As fases mineralógicas em questão foram obtidas a partir de reagentes grau analítico, seguindo as rotas de processamento apresentadas na tabela 3.I.

As fases obtidas via processamento dos pós tiveram simplesmente seus reagentes misturados estequiometricamente e colocados em cadinhos de platina para tratamento térmico. As fases obtidas via processamento das pastilhas foram aquelas que não resultaram em fase única após processamento dos pós. Desta forma, os reagentes foram misturados estequiometricamente, prensados no formato de pastilhas de ϕ 40,0 x 5,0 mm em prensa uniaxial com adição de 4% de álcool isopropílico e submetidos a tratamento térmico no interior de cadinhos de platina. Todas as fases obtidas nestas condições foram desagregadas em almofariz, passadas em malha de 200 mesh (0,074 mm) e submetidas à difração raios X para avaliação das fases mineralógicas formadas.

Paralelamente foram também obtidas as fases presentes na zona de queima dos fornos de cimento a partir de reagentes grau analítico, seguindo as rotas de processamento apresentadas na tabela 3.II. Foi realizada também desagregação das fases, peneiramento em malha de 200 mesh (0,074 mm) e difração de raios X.

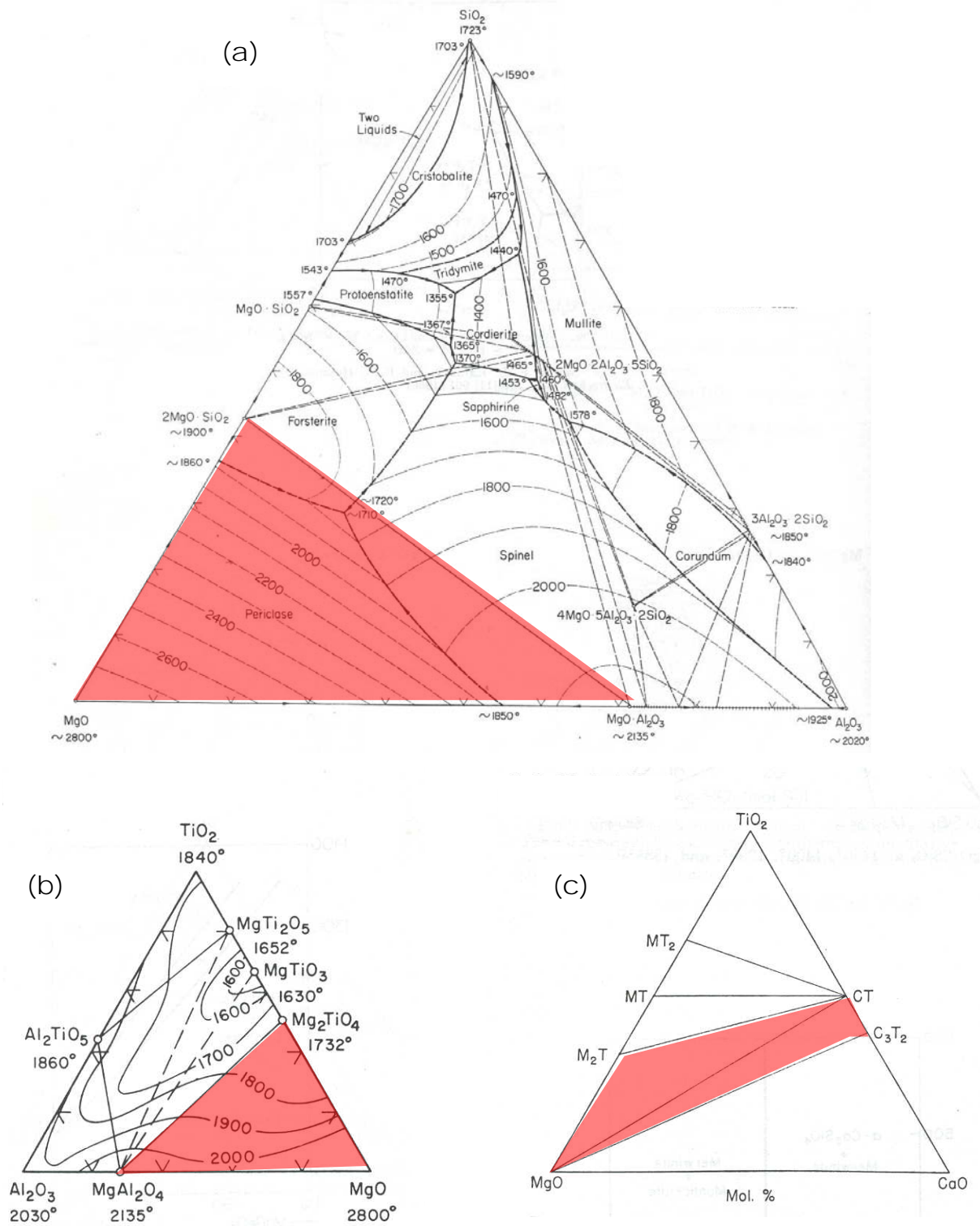


Figura 3.1 – Projeções das superfícies liquidus dos diagramas (a) MgO- Al_2O_3 - SiO_2 , (b) MgO- Al_2O_3 - TiO_2 e mapeamento das linhas de Alkemade do diagrama (c) MgO-CaO- TiO_2 [87].

Tabela 3.I – Etapas de processamento das fases refratárias.

	MgO	MgO.Al ₂ O ₃	2MgO.SiO ₂	2MgO.TiO ₂	3CaO.2TiO ₂	CaO.TiO ₂
Fase obtida a partir de	Pó	Pó	Pó	Pastilha	Pastilha	Pó
1º Tratamento Térmico	1500°C/ 2,5 horas	1500°C/5 horas	1500°C/5 horas	1450°C/5 horas	1450°C/5 horas	1500°C/5 horas
2º Tratamento Térmico	---	1450°C/10 horas	---	1450°C/5 horas	1450°C/5 horas	---

Tabela 3.II – Etapas de processamento das fases do clínquer de cimento.

	CaO	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃
Fase obtida a partir de	Pó	Pó	Pó	Pó	Pó
1º Tratamento Térmico	1500°C/ 2,5 horas	1450°C/24 horas	1300°C/24 horas	1500°C/2,5 horas	1500°C/2,5 horas
2º Tratamento Térmico	---	1450°C/24 horas	1300°C/24 horas	---	---

O passo seguinte consistiu-se na mistura das fases refratárias com as fases de cimento na proporção de 1:1, sendo 5 gramas da fase refratária e 5 gramas da fase do clínquer do cimento Portland. Estas misturas foram prensadas no formato de pastilhas com 40 mm de diâmetro, utilizando-se uma pressão de 400 Kgf/cm². Cada pastilha foi colocada no interior de cadinhos de platina, sendo em seguida tratadas termicamente a 1450°C por 2,5 horas. Este tempo foi escolhido por possibilitar a obtenção dos primeiros produtos reacionais juntamente com as fases reagentes na maioria dos sistemas estudados. Após desaglomeração das pastilhas em almofariz e classificação do pó em malha de 200 mesh (0,074 mm), foi realizada uma nova difração de raios X para avaliação das fases mineralógicas obtidas.

3.1.1. Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Philips, modelo PW 1050/80. Todo material submetido aos raios X foi

previamente moído até passar em uma malha de 200 mesh (0,074 mm), sendo em seguida prensado no interior de uma moldura metálica de 8 x 15 mm.

O princípio de funcionamento do equipamento é bastante simples. Os raios X são gerados no interior de um tubo a vácuo que possui um filamento metálico que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. A uma certa distância do filamento, mas ainda no interior do tubo, existe uma pequena placa de cobre denominada alvo. Entre a placa e o filamento aplica-se uma voltagem de aproximadamente 40 kV, responsável pelo bombardeamento de elétrons na placa metálica. Os átomos do alvo metálico absorvem a energia dos elétrons e reemitem essa energia como radiação X. Os raios X saem então do tubo através de uma janela de berílio metálico como um feixe policromático. Para transforma-lo em um feixe monocromático os raios X passam por um filtro de níquel que absorve cerca de 60% da radiação $K\alpha$ característica [95].

Esta radiação característica atinge a superfície plana da amostra que está sendo analisada e é difratada, sendo detectado por um contador Geiger que se move a uma velocidade constante em um arco de círculo, cujo centro se localiza na amostra avaliada. O contador registra graficamente, em posição e intensidade, os ângulos e as difrações correspondentes. Como o feixe de raios X é monocromático e de comprimento de onda conhecido, as reflexões originárias da amostra por um plano cristalino de distância interplanar conhecida e com um ângulo de reflexão facilmente determinado, permitem identificar as fases cristalinas presentes no material.

3.2. Obtenção e Caracterização dos Agregados

A partir das fases mais promissoras obtidas na primeira etapa do estudo, procurou-se obter agregados eletrofundidos mediante a utilização de um forno elétrico a arco do tipo Higgins com as características descritas na tabela 3.III. A figura 3.2 apresenta a foto do forno utilizado no presente trabalho.

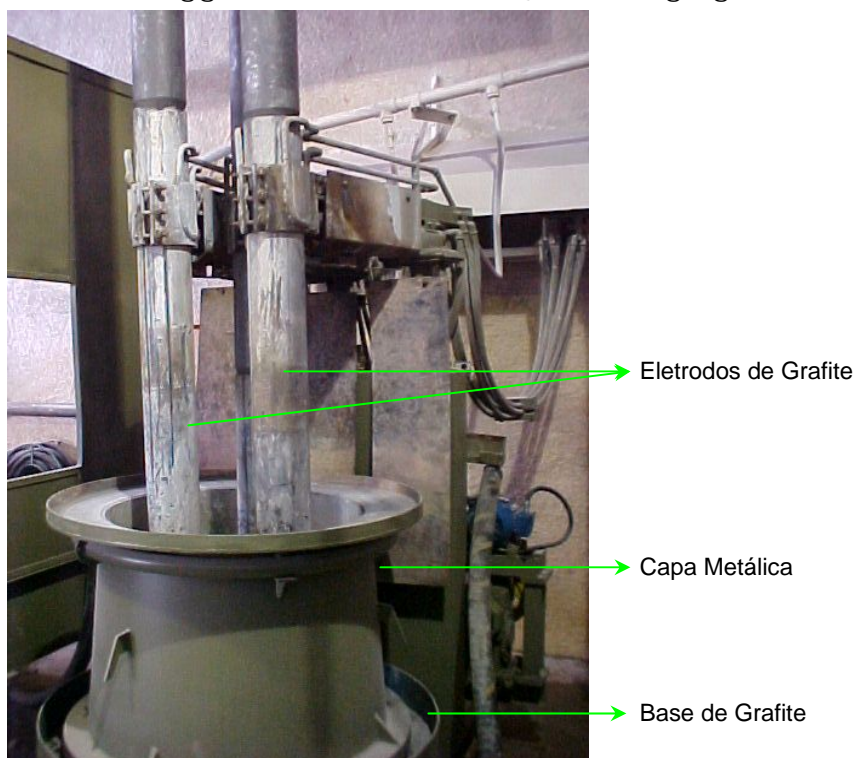
Conforme apresentado no tópico de resultados, as fases mineralógicas mais promissoras obtidas na primeira etapa deste trabalho foram: MgO,

CaO.TiO_2 e 2MgO.TiO_2 . Isto acabou limitando os estudos nas composições situadas no triângulo de compatibilidade formado por estas fases no sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$.

Tabela 3.III – Características do forno Higgins utilizado para a produção dos agregados.

Diâmetro Interno da Capa (mm)	740 (superior), 830 (inferior)
Altura da Capa (mm)	650
Número de Eletrodos de Grafite	3
Diâmetro dos Eletrodos (mm)	150
Capacidade do Transformador (KVA)	600
Tensões Disponíveis (V)	81, 92, 100, 104, 116, 120, 128

Figura 3.2 – Foto do forno Higgins utilizado na obtenção dos agregados.

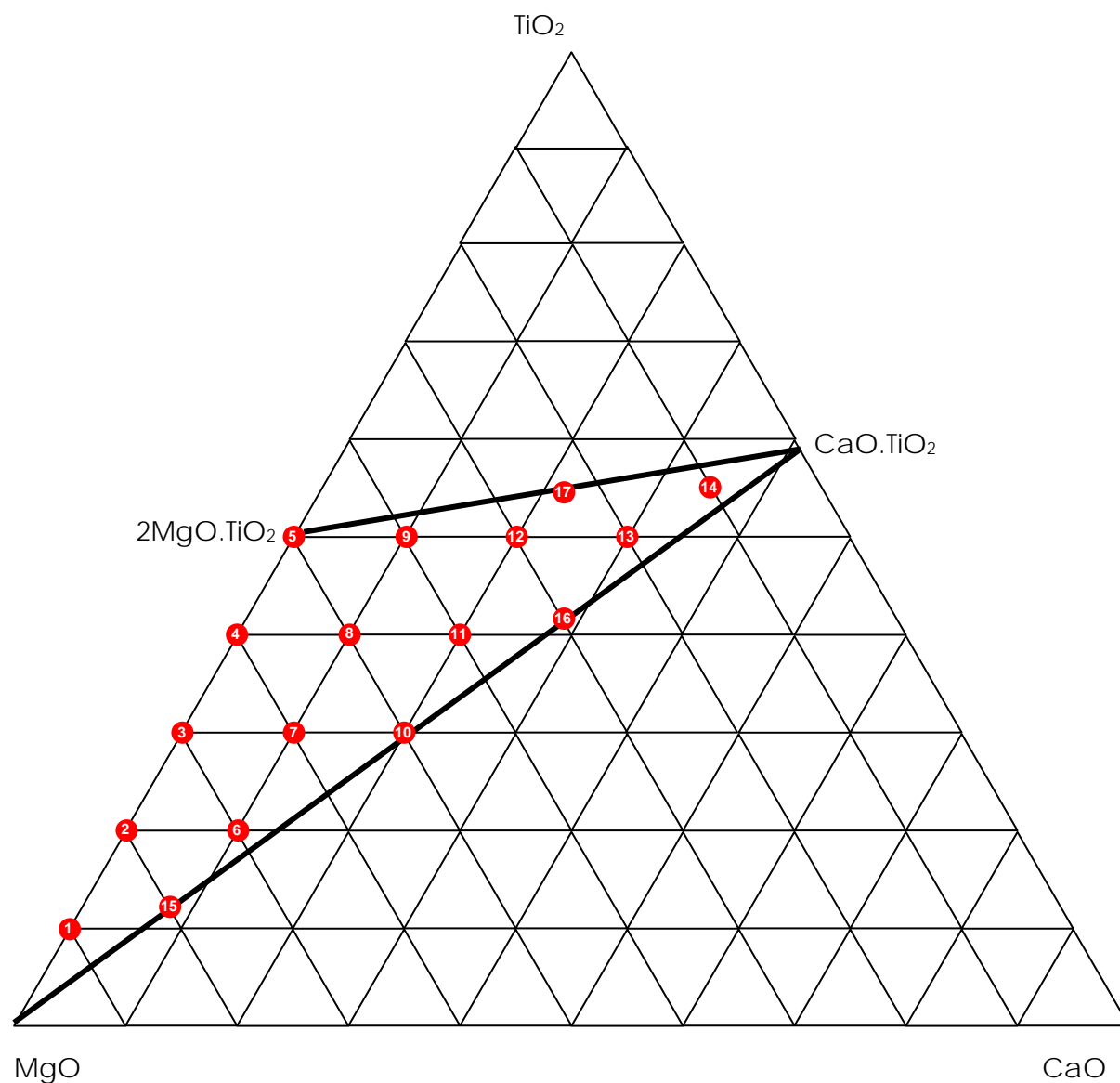


Como em cada fusão são necessários cerca de 150 Kg de matérias primas, optou-se pela utilização de óxido de cálcio, óxido de magnésio e rutilo grau industrial. As análises químicas destas matérias primas são apresentadas na tabela 3.IV.

Tabela 3.IV – Análises químicas das matérias primas utilizadas nas fusões
(percentagem em massa).

	Óxido de Cálcio	Óxido de Magnésio	Rutilo
TiO ₂	0,02	0,01	96,18
SiO ₂	0,99	0,10	1,39
Fe ₂ O ₃	0,14	0,05	0,47
CaO	96,54	0,66	0,13
MgO	0,13	98,11	0,13
Na ₂ O	0,42	0,23	0,18
K ₂ O	0,24	0,02	---
Al ₂ O ₃	1,52	0,82	1,52

As composições eletrofundidas visadas dos agregados são apresentadas na figura 3.3, enquanto seus respectivos balanços de carga e parâmetros de fusão são apresentados na tabela 3.V.



Ponto do Diagrama	Denominação no Trabalho	Ponto do Diagrama	Denominação no Trabalho
1	10 TiO ₂ – 90 MgO	10	20 CaO – 30 TiO ₂ – 50 MgO
2	20 TiO ₂ – 80 MgO	11	20 CaO – 40 TiO ₂ – 40 MgO
3	30 TiO ₂ – 70 MgO	12	20 CaO – 50 TiO ₂ – 30 MgO
4	40 TiO ₂ – 60 MgO	13	30 CaO – 50 TiO ₂ – 20 MgO
5	50 TiO ₂ – 50 MgO	14	35 CaO – 55 TiO ₂ – 10 MgO
6	10 CaO – 20 TiO ₂ – 70 MgO	15	8 CaO – 12 TiO ₂ – 80 MgO
7	10 CaO – 30 TiO ₂ – 60 MgO	16	28 CaO – 42 TiO ₂ – 30 MgO
8	10 CaO – 40 TiO ₂ – 50 MgO	17	22 CaO – 55 TiO ₂ – 23 MgO
9	10 CaO – 50 TiO ₂ – 40 MgO		

Figura 3.3 – Sistema MgO – CaO – TiO₂ com as composições estudadas no presente trabalho (porcentagens mássicas).

Tabela 3.V – Parâmetros e balanços utilizados para as diferentes composições.

	10 TiO ₂ 90 MgO	20 TiO ₂ 80 MgO	30 TiO ₂ 70 MgO	40 TiO ₂ 60 MgO	50 TiO ₂ 50 MgO	10 CaO 20 TiO ₂ 70 MgO
Óxido de Cálcio (Kg)	---	---	---	---	---	15,5
Óxido de Magnésio (Kg)	135	120	105	90	75	107,1
Rutilo (Kg)	15	30	45	60	75	30,6
Tensão (V)	104	104	104	104	104	104
Corrente Média (A)	3500	3500	3500	3500	3500	3500
Tempo de Fusão	1:00	0:55	0:50	0:50	0:40	0:55
Tempo de Resfriamento	16:00	16:00	16:00	16:00	16:00	16:00
	10 CaO 30 TiO ₂ 60 MgO	10 CaO 40 TiO ₂ 50 MgO	10 CaO 50 TiO ₂ 40 MgO	20 CaO 30 TiO ₂ 50 MgO	20 CaO 40 TiO ₂ 40 MgO	20 CaO 50 TiO ₂ 30 MgO
Óxido de Cálcio (Kg)	15,5	15,5	15,5	30,9	30,9	30,9
Óxido de Magnésio (Kg)	91,8	76,5	61,1	76,5	61,2	45,9
Rutilo (Kg)	45,9	61,2	76,6	45,9	61,2	76,5
Tensão (V)	104	104	104	104	104	104
Corrente Média (A)	3500	3500	3500	3500	3500	3500
Tempo de Fusão	0:55	00:55	00:55	00:50	00:40	01:30
Tempo de Resfriamento	16:00	16:00	16:00	16:00	16:00	16:00
	30 CaO 50 TiO ₂ 20 MgO	35 CaO 55 TiO ₂ 10 MgO	8 CaO 12 TiO ₂ 80 MgO	28 CaO 42 TiO ₂ 30 MgO	22 CaO 55 TiO ₂ 23 MgO	
Óxido de Cálcio (Kg)	46,4	53,9	12,3	43,1	33,9	
Óxido de Magnésio (Kg)	30,6	15,4	123,2	46,2	35,4	
Rutilo (Kg)	76,5	84,7	18,5	64,7	84,7	
Tensão (V)	104	104	104	104	104	
Corrente Média (A)	3500	3500	3500	3500	3500	
Tempo de Fusão	00:45	00:40	00:35	00:30	00:35	
Tempo de Resfriamento	16:00	16:00	16:00	16:00	16:00	

Os agregados obtidos foram caracterizados através de análise química, difração de raios X, porosidade aparente, densidade de massa aparente,

massa específica real, microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva, ensaio de esmagamento e resistência ao choque térmico.

3.2.1. Densidade de Massa Aparente e Porosidade Aparente

Para a determinação da densidade de massa aparente e da porosidade aparente dos agregados eletrofundidos foi necessária a obtenção de 75 a 90 g de material granulado que passassem em uma malha de 5 mesh (4,00 mm) e ficasse retido em uma malha de 10 mesh (2,00 mm) [96]. Um jato de ar é aplicado então na amostra para a eliminação de pó aderido aos grãos. O material é colocado em estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$) até a obtenção de um valor de massa constante; esse valor é denominado massa seca do material (m_s).

O passo seguinte consistiu na imersão da amostra em um béquer com água fervente por um tempo mínimo de 5 minutos. A amostra é então esfriada em água corrente até a temperatura ambiente e em seguida pesada em uma balança hidrostática que consiste de um cesto metálico suspenso por um fio metálico acoplado à balança; todo este sistema (cesto e fio) se encontra imerso em água. O valor obtido na pesagem é denominado de massa imersa do material (m_i).

A amostra é retirada da água e, com o auxílio de um pano absorvente, liso e umedecido; remove-se o excesso de água superficial dos grãos. A amostra é novamente pesada, determinando-se o valor de massa úmida ou saturada (m_u). Conhecendo-se a densidade da água na temperatura de ensaio ($\rho_{\text{água}}$), determina-se, com o auxílio das equações (60) e (61), os valores de massa específica aparente (D_a) e porosidade aparente (P_a) respectivamente.

$$D_a \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (60)$$

$$Pa (\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \cdot 100 \quad (61)$$

3.2.2. Massa Específica Real

A massa específica real foi determinada com a utilização de um picnômetro a gás da Micromeritics tipo AccuPyc 1330 Pycnometer [97]. A técnica consiste na moagem do agregado abaixo de malha 200 mesh (74 μm), visando remover a maior parte da porosidade contida no interior do material. A amostra é colocada na câmara do picnômetro, de volume conhecido, e em seguida preenche-se o vazio existente no interior da câmara com gás hélio. Conhecendo-se a massa do material seco (m_s), a diferença de volume de gás hélio utilizado para preencher a câmara vazia (V_i) e com material (V_f), determina-se o valor da massa específica real (D_r) pela utilização da equação (62).

$$D_r (\text{g/cm}^3) = \frac{m_s}{(V_i - V_f)} \quad (62)$$

3.2.3. Ensaio de Esmagamento

O ensaio de esmagamento ou *Crush Resistance Test* utilizado neste trabalho foi baseado no teste estabelecido na sessão 7 da *American Petroleum Institute* [98], sendo empregado para avaliar a resistência de propantes injetados no fraturamento de poços de petróleo.

Para a avaliação da resistência ao esmagamento, determina-se inicialmente a densidade solta do material a ser ensaiado, no caso em questão utilizou-se uma faixa granulométrica entre as malhas 6 mesh (3,36 mm) e 10 mesh (1,68 mm). A densidade é medida com o auxílio de uma proveta graduada em 100 mL colocada por sobre uma balança analítica. A amostra é vertida no interior da proveta até completar o volume de 100 mL. A relação entre a massa de material e o volume da proveta fornece a

densidade solta (ρ_b) da amostra. Este valor é em seguida multiplicado por um fator (24,72) para a obtenção da massa de amostra a ser ensaiada.

O material a ser testado é então colocado uniformemente no interior de uma cápsula confeccionada em aço 4340 (ver figura 3.4) na qual se aplica uma pressão uniaxial no valor de 7.500 psi durante um período de 1 minuto. Após este período retira-se a pressão do êmbolo e peneira-se o material mecanicamente com o auxílio de um equipamento denominado Ro-tap em malha de 10 mesh (1,68 mm) durante 10 minutos. Após este tempo pesa-se o material passante pela malha de 10 mesh (1,68 mm) (m_f) e o total de material esmagado (m_t). Este ensaio foi repetido quatro vezes para cada amostra de material. A resistência em percentagem do material ensaiado é determinada pelo emprego da equação (63).

$$RE(\%) = 100.(m_t - m_f)/m_t \quad (63)$$

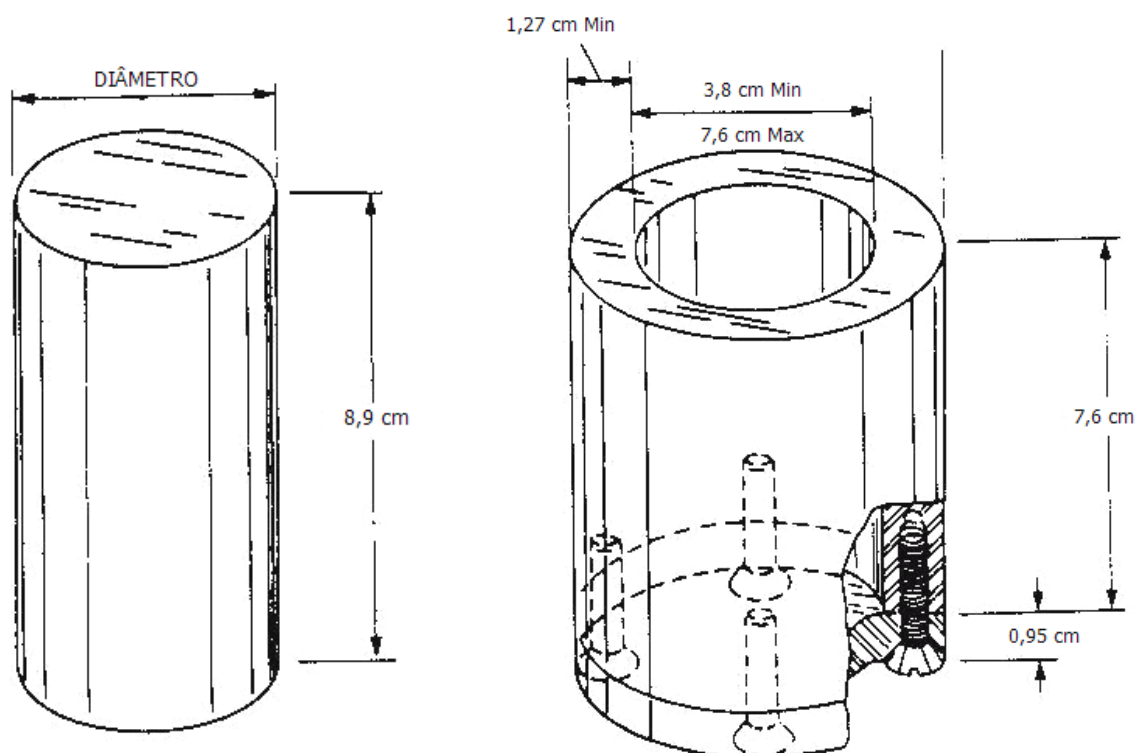


Figura 3.4 – Cápsula utilizada para o ensaio de esmagamento [98].

3.2.4. Resistência ao Choque Térmico

O ensaio de resistência ao choque térmico foi realizado baseando-se no ensaio de esmagamento. Os agregados foram colocados no interior de um forno elétrico mantido a uma temperatura de 1200°C. Após um período de 30 minutos de patamar, os agregados foram jogados em água à temperatura ambiente. Este processo foi repetido por 5 vezes para cada composição, sendo que entre cada choque térmico o material era inicialmente secado a 110°C por 24 horas, de modo a eliminar a umidade dos grãos.

Após o primeiro, segundo, terceiro e quinto choques, realizou-se ensaio de esmagamento conforme metodologia apresentada no item 3.2.4. Os agregados mais promissores foram aqueles que apresentaram os maiores índices de resistência ao choque térmico (IRCT) dado pela equação (64) a seguir.

$$IRCT = RE_{\text{Antes do Choque Térmico}} / (RE_{\text{Antes do Choque Térmico}} - RE_{\text{Após 5 Choques Térmicos}}) \quad (64)$$

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a EDS

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em amostras polidas dos agregados com o auxílio de um equipamento Philips, modelo XL 30 com EDS (espectrómetro de energia dispersiva) acoplado da marca EDAX.

O princípio de funcionamento do equipamento de microscopia eletrônica é bastante simples. Os elétrons utilizados como fonte de iluminação da amostra são gerados por um filamento de tungstênio submetido a uma diferença de potencial entre 20 e 30 kV. O feixe de elétrons é colimado através do uso de lentes eletromagnéticas até um diâmetro aproximado de 2 nm. Ao atingir a amostra os elétrons podem interagir de duas formas bastantes características:

- Espalhamento Elástico – no qual os elétrons sofrem desvios em sua trajetória no interior da amostra, sem alteração significativa em suas energias

cinéticas. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.

- Espalhamento Não-Elástico – compreende vários tipos de interações que resultam em perda de energia cinética do feixe de elétrons. Estas interações podem gerar elétrons secundários, elétrons Auger, raios X e catodoluminescência.

O mais importante destas interações é o volume correspondente às informações geradas pelas mesmas. Enquanto os elétrons secundários geram informações da superfície da amostra, os elétrons retroespalhados geram informações de regiões um pouco mais distantes da superfície, conforme apresentado na figura 3.5 [99].

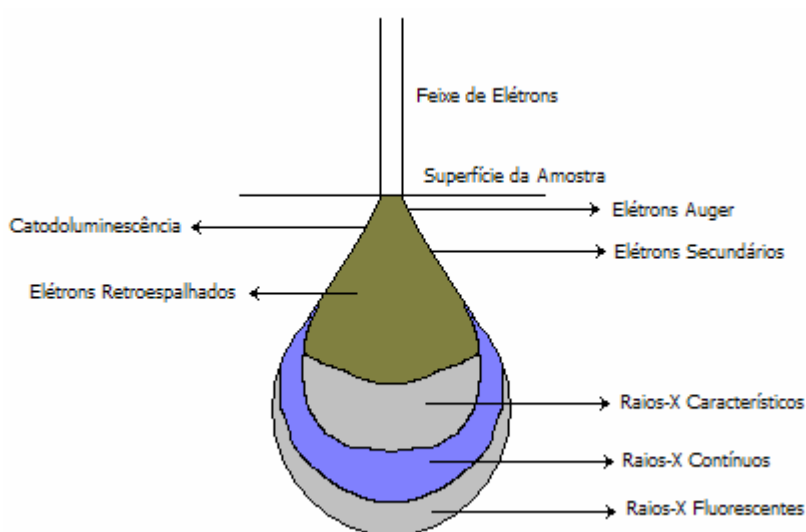


Figura 3.5 – Volume de interação elétrons-amostra [99].

3.2.6. Análise Química

Todas as análises químicas realizadas foram feitas em um espectrômetro de energia dispersiva da Philips, modelo MiniPal. A análise por espectrometria de energia dispersiva é bastante prática, permitindo a detecção simultânea de sódio a urânio. O princípio de funcionamento do equipamento é bastante simples. Um tubo de raios X de 9 Watts é responsável pela geração de

radiação primária que é colimada após passagem em cinco filtros distintos. Os raios X incidem sobre a amostra do material, gerando fótons com energias características dependente do elemento que está sendo analisado. Quanto maior a quantidade do elemento presente na amostra, maior o número de fótons gerados com a mesma energia. Um sistema composto de detector, pré-amplificador, amplificador e unidade de processamento é responsável pela transformação da energia dos fótons em sinais elétricos e conversão em valores que representam a quantidade do elemento presente na amostra [100].

3.3. Avaliação de Refratários para a Zona de Queima de Fornos de Cimento

Os agregados obtidos por eletrofusão apresentaram características distintas que permitiram sua escolha de acordo com critérios descritos no tópico 4.2.1 deste trabalho. No total foram três composições de agregados escolhidas que receberam as denominações MTC-1, MTC-2 e MTC-3 quando utilizadas na formulação de tijolos refratários. A sigla MTC significa que os agregados pertenciam ao sistema $MgO - TiO_2 - CaO$. Todos os tijolos confeccionados com estes agregados foram comparados com tijolo padrão de magnésia-espinélio denominado no trabalho como MA, pois pertence ao sistema $MgO - Al_2O_3$.

Para a confecção dos tijolos foi utilizada uma formulação padrão da IBAR (Indústria Brasileira de Artigos Refratários) na qual 7,5% em peso corresponderam à fração de 6 a 10 mesh (3,36 a 1,68 mm) e 7,5% em peso corresponderam à fração inferior a 18 mesh (menor que 1,00 mm) de um agregado de espinélio de magnésia-alumina eletrofundido com teor médio de 32% de magnésia. Os 85% em peso restantes da formulação corresponderam à magnésia cáustica, alumina e ligantes que promoveriam a formação de espinélio in-situ na fração fina do refratário.

Tijolos prensados com os agregados do sistema $MgO - TiO_2 - CaO$ foram confeccionados da mesma forma que o tijolo da formulação padrão da IBAR,

substituindo-se apenas o espinélio eletrofundido pelos agregados MTC na mesma proporção. Nenhuma adequação dos agregados com a matriz do tijolo padrão foi realizada.

Tijolos padrões de 228 x 114 x 63 mm foram prensados em prensa a fricção de 250 toneladas e submetidos à secagem a 110°C por 24 horas. Posteriormente todos os tijolos foram queimados em forno Lindberg a 1550°C por 6 horas, seguindo uma curva de aquecimento de 2°C/min até 1200°C e 1°C/min de 1200 a 1550°C. Não foi controlado o resfriamento do forno, permitindo-se que o mesmo resfriasse por inércia.

Dos tijolos sinterizados, foram retirados corpos de prova para avaliação das seguintes propriedades: resistência ao ataque por SO_x em atmosfera redutora, resistência ao dano por choque térmico, porosidade aparente, massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, massa específica real, absorção de água, porosidade total, análise química, microscopia eletrônica de varredura associada a espectrometria de energia dispersiva, módulo elástico, coeficiente de expansão térmica e aderência à colagem.

3.3.1. Resistência ao Ataque de SO_x em Atmosfera Redutora

A resistência ao ataque por SO_x dos tijolos em atmosfera redutora foi avaliada utilizando-se a metodologia de Tokunaga et al [101]. Corpos de prova de dimensões 60 x 60 x 200 mm foram retirados dos tijolos e um furo de 35 mm de diâmetro e 20 mm de profundidade foi realizado em uma das faces de 60 x 60 mm. Na cavidade foram colocados 25 g de agente corrosivo composto de 35% de CaSO₄.2H₂O, 35% de K₂SO₄ e 30% de KCl. Uma proteção feita do próprio tijolo refratário foi colocada por sobre a cavidade e todo o conjunto foi levado a um forno, mostrado na figura 3.6 a seguir.

A temperatura do forno foi elevada até 1300°C e em seguida reduzida a 800°C. Esta ciclagem foi efetuada num total de três vezes para posterior resfriamento do sistema. Após ensaio os corpos de prova foram seccionados a distâncias de 15 mm a partir do fundo da cavidade e submetidos à análise química.

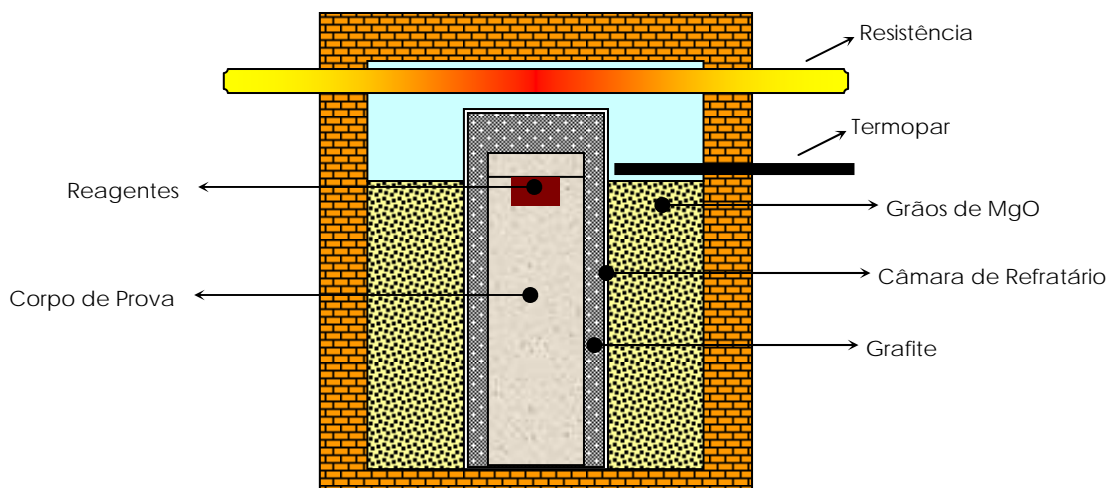


Figura 3.6 – Esquema de montagem do forno para ataque de SO_x .

3.3.2. Resistência ao Dano por Choque Térmico

Para a avaliação da resistência ao dano por choque térmico foi empregado o método descrito no trabalho de Prange et al [31]. Corpos de prova de dimensões 110 x 25 x 25 mm foram retirados dos tijolos refratários. Um conjunto de quatro corpos de uma mesma formulação foi colocado no interior de um forno elétrico previamente aquecido a 950°C. Após 1 hora de patamar, os corpos-de-prova foram retirados do interior do forno e deixados resfriar ao ar por um período de mais 1 hora. Tal procedimento foi repetido de modo a fornecer corpos de prova com 10, 30 e 50 choques.

Os conjuntos de 4 corpos de cada formulação foram então ensaiados sob flexão a 4 pontos em uma máquina de ensaios mecânicos (MTS) com uma taxa de carregamento constante de 40 N/s e célula de carga de 50.000 N. Com o valor da carga de ruptura calculou-se a tensão de ruptura pela utilização da equação (65).

$$\sigma_f = \frac{3.P_{\max}.\Delta l}{2.b.h^2}, \quad (65)$$

onde P_{\max} é a carga no momento da ruptura do corpo de prova, Δl é a diferença entre a distância entre apoios inferiores (96 mm) e superiores (32 mm), b e h são respectivamente a largura e a altura do corpo de prova.

A figura 3.7 apresenta o equipamento empregado para ensaio dos corpos de prova.



(a)

(b)

Figura 3.7 – Fotos da (a) MTS com sistema de aquisição de dados e (b) posicionamento do corpo de prova entre apoios (GEMM/DEMa – UFSCar).

Com a tensão de ruptura dos corpos de prova sem choque térmico foi possível traçar um gráfico do percentual de resistência mecânica residual com o número de ciclos térmicos.

3.3.3. Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente da Parte Sólida, Absorção de Água e Porosidade Aparente

Para a determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água e porosidade aparente foi baseada na norma NBR 6220 [102]. Foram retirados 5 corpos de prova de cada formulação com dimensões de 50 x 50 x 100 mm os quais foram limpos e colocados em estufa a 110°C até a obtenção de massa constante (massa seca – m_s). Em seguida os corpos de prova foram imergidos em água fervente por um período de 2 horas. Após este tempo os corpos foram resfriados no interior do recipiente até a temperatura ambiente e colocados em uma balança hidrostática para a determinação da massa imersa (m_i). Os corpos foram então retirados da água e, por meio de um pano úmido, tiveram o excesso de água da superfície removido para a determinação da massa

úmida (m_u). Com os valores de massa seca, úmida e imersa foi possível calcular os valores de massa específica aparente (Mea), massa específica aparente da parte sólida ($Meas$), absorção de água (Abs) e porosidade aparente (Pa) pelo emprego das equações de (66) a (69).

$$Mea \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (66)$$

$$Meas \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_s}{(m_s - m_i)} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (67)$$

$$Abs \text{ (\%)} = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \cdot 100 \quad (68)$$

$$Pa \text{ (\%)} = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \cdot 100 \quad (69)$$

A massa específica aparente (Mea) é a relação da massa do material pelo volume ocupado pela parte sólida, porosidade aberta e fechada. Já a massa específica aparente da parte sólida ($Meas$) é a relação da massa do material pelo volume ocupado pela parte sólida e porosidade fechada.

3.3.4. Massa Específica Real e Porosidade Total

A massa específica real das peças refratárias também foi determinada utilizando-se um picnômetro a gás da Micromeritics tipo AccuPyc 1330 Pycnometer, utilizando-se a mesma metodologia descrita no item 3.2.2. Com os valores obtidos de massa específica real (Dr) e massa específica aparente (Mea) foi possível obter a porosidade total (Pt) do refratário com o auxílio da equação (70).

$$Pt (\%) = \frac{Dr - Mea}{Dr} \cdot 100 \quad (70)$$

3.3.5. Módulo Elástico

A determinação do módulo elástico (E) foi realizada em um equipamento Grindo Sonic que utiliza o método de impulso/ressonância de barras que consiste basicamente na estimulação do corpo de prova com uma frequência variável até a localização da frequência fundamental e suas respectivas harmônicas de vibração [103].

No caso em questão foram retirados corpos de prova com dimensões nominais de 25 x 25 x 150 mm. Os mesmos foram enviados ao GEMM/DEMa – UFSCar (Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos) para a realização dos ensaios, mas acabaram sendo reenviados a um laboratório alemão, devido a problemas existentes no equipamento.

3.3.6. Coeficiente de Dilatação Térmica

Para a determinação do coeficiente de dilatação térmica dos refratários foi utilizado um equipamento de determinação de refratariedade sob carga, onde se aplicou uma carga constante extremamente baixa de 0,02 MPa.

Para a realização deste ensaio foram retirados dos refratários corpos de prova cilíndricos com dimensões nominais de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Em cada corpo de prova, entre a face superior e inferior do cilindro, foi realizado um furo central e longitudinal passante de 12 mm de diâmetro.

Cada formulação foi colocada no interior de um equipamento Netzsch, modelo RUL 421E onde se aplicou uma taxa de aquecimento de 5°C/min até uma temperatura máxima de 1200°C. A figura 3.8 apresenta um desenho esquemático do interior do equipamento e a figura 3.9 mostra uma foto do mesmo.

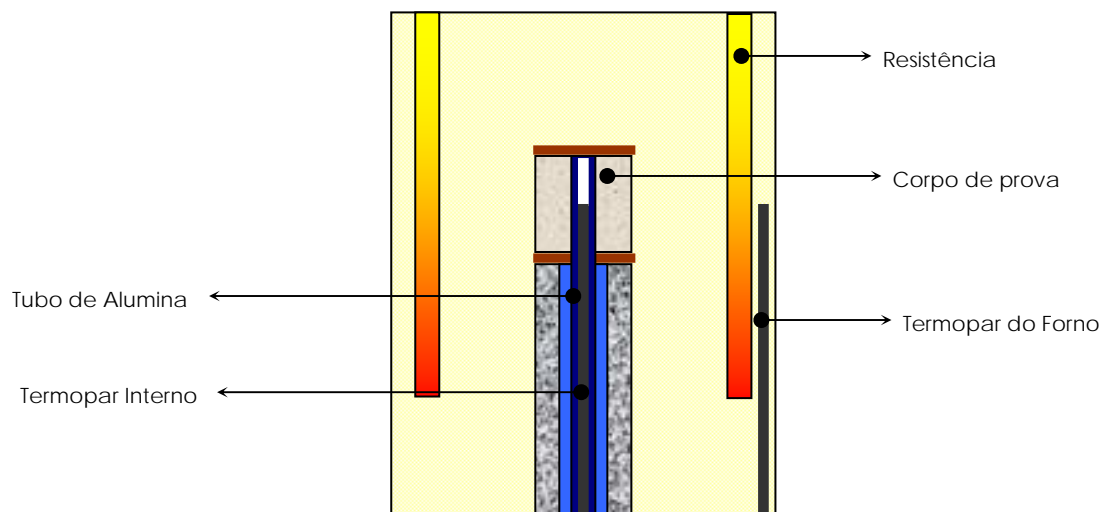


Figura 3.8 – Desenho esquemático do interior do equipamento de refratariedade sob carga (GEMM/DEMa – UFSCar).



Figura 3.9 – Foto do equipamento utilizado para a determinação do coeficiente de dilatação térmica (GEMM/DEMa – UFSCar).

3.3.7. Aderência à Colagem

O ensaio para avaliação da aderência à colagem foi baseado no trabalho de Honda e Ohta [42] no qual é levado em consideração um gradiente térmico entre a face quente e a face fria do refratário e o tempo de residência na temperatura de ensaio. Desta forma, para assegurar um gradiente térmico adequado foi utilizado o mesmo forno do ensaio de resistência ao ataque de SO_x em atmosfera redutora (figura 3.6), substituindo-se o grafite da câmara interna por magnésia eletrofundida. Corpos de prova prismáticos de 80 x 40 x 40 mm foram retirados dos tijolos refratários e colocados no interior do forno. Na face superior de 40 x 40 mm e próxima à resistência, foi colocada uma pastilha prensada de 40 mm de diâmetro confeccionada com 30 g de clínquer de cimento Portland moído finamente em malha de 325 mesh (0,044 mm), cuja análise química, fator de saturação de cal e módulos de sílica, alumina e hidráulico são apresentados na tabela 3.VI. O conjunto foi aquecido a 1450°C por um período de 20 horas e deixado resfriar até a temperatura ambiente. A amostra prensada de clínquer de cimento Portland foi então trocada e o conjunto foi novamente aquecido a 1450°C por mais 20 horas. Após ensaio os corpos de prova foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X.

Tabela 3.VI – Análise química, fator de saturação de cal e módulos de sílica, alumina e hidráulico do clínquer de cimento Portland utilizado para ensaio de aderência à colagem (valores em porcentagem).

SiO ₂	19,7
TiO ₂	0,33
Fe ₂ O ₃	3,41
Al ₂ O ₃	5,12
CaO	62,3
MgO	8,00
Na ₂ O	0,27
K ₂ O	0,90
Fator de Saturação de Cal	98,1
Módulo de Sílica	2,31
Módulo de Alumina	1,50
Módulo Hidráulico	2,21

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As diversas etapas apresentadas no capítulo 3 de procedimento experimental são apresentadas sequencialmente neste capítulo, visando facilitar a compreensão do trabalho. Os tópicos 4.1 e 4.2 abordam respectivamente os sistemas refratários elencados para estudo, com base nos estudos termodinâmicos, e a caracterização dos agregados eletrofundidos. O tópico 4.3, por sua vez, procura avaliar as propriedades de tijolos refratários desenvolvidos para a zona de queima de fornos de cimento confeccionados com alguns dos agregados avaliados no tópico 4.2.

4.1. Avaliação de Sistemas Refratários

Este tópico aborda um estudo termodinâmico das reações que ocorrem entre fases refratárias promissoras e fases isoladas de clínquer de cimento Portland quando submetidas a uma determinada condição de tempo e temperatura. A metodologia é toda baseada nos trabalhos de Radovanovic et al [62, 70] e, apesar de bastante simples, mostra-se adequada para uma primeira classificação dos sistemas, mas não suficiente para possibilitar inferências sobre o comportamento de refratários para a zona de queima de fornos de cimento, tendo em vista o grande número de solicitações que o revestimento refratário se encontra submetido.

Todas as fases refratárias e do clínquer de cimento Portland avaliadas neste tópico foram obtidas de reagentes grau analítico através de etapas de processamento de pó que possibilitassem fase única na difração de raios X. Algumas das fases tiveram que sofrer duplo tratamento térmico, prensagem, incremento no tempo de patamar ou na temperatura para que pudessem ser obtidas. Nenhum estudo foi realizado visando a otimização de parâmetros de processamento. Os resultados de difração de raios X das fases refratárias e das fases do clínquer de cimento Portland são apresentados respectivamente nas figuras 4.1 e 4.2. Apesar de todos os cuidados tomados visando a obtenção de fase única, o CaO veio a apresentar hidróxido de cálcio e a fase $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ apresentou a presença de $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ proveniente provavelmente

do almofariz utilizado na cominuição das pastilhas, tendo em vista que a fase $2\text{MgO}.\text{TiO}_2$ foi preparada após a fase $3\text{CaO}.\text{TiO}_2$. Apesar destas contaminações, foi dado prosseguimento aos estudos.

Os resultados da etapa seguinte, que avalia as fases formadas quando da reação a 1450°C por 2 horas e 30 minutos de cada uma das fases refratárias com cada uma das fases do clínquer de cimento Portland; são apresentados com base em diagramas de fases existentes na literatura, visando correlacionar os resultados da metodologia utilizada neste trabalho com os mesmos. Não são raras as situações onde o equilíbrio não é atingido e onde se verifica a formação de fases críticas ao sistema que limitaram o número de agregados eletrofundidos caracterizados. Deve-se destacar também que os resultados das difrações de raios X são apresentados em forma de tabelas com valores de intensidade relativa, pois o equipamento Philips PW 150/80 não fornece difratogramas em meio eletrônico, tornando extremamente trabalhosa a tarefa de inserção dos espectros.

4.1.1. Sistema $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Este sistema corresponde às reações de periclásio e forsterita com CaO , $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$. O diagrama de equilíbrio correspondente a este sistema é apresentado na figura 4.3 e os resultados de difração de raios X são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Fases formadas após reação a $1450^\circ\text{C}/2,5$ horas de periclásio e forsterita com CaO , $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$.

	CaO	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
MgO	----	Periclásio (+++) C_3S (+)	Periclásio (+++) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (+) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (--)
$2\text{MgO}.\text{SiO}_2$	Periclásio (+++) C_3S (+) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (+) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (--)	CMS (+++) C_3MS_2 (+) Periclásio (++)	CMS (+++) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

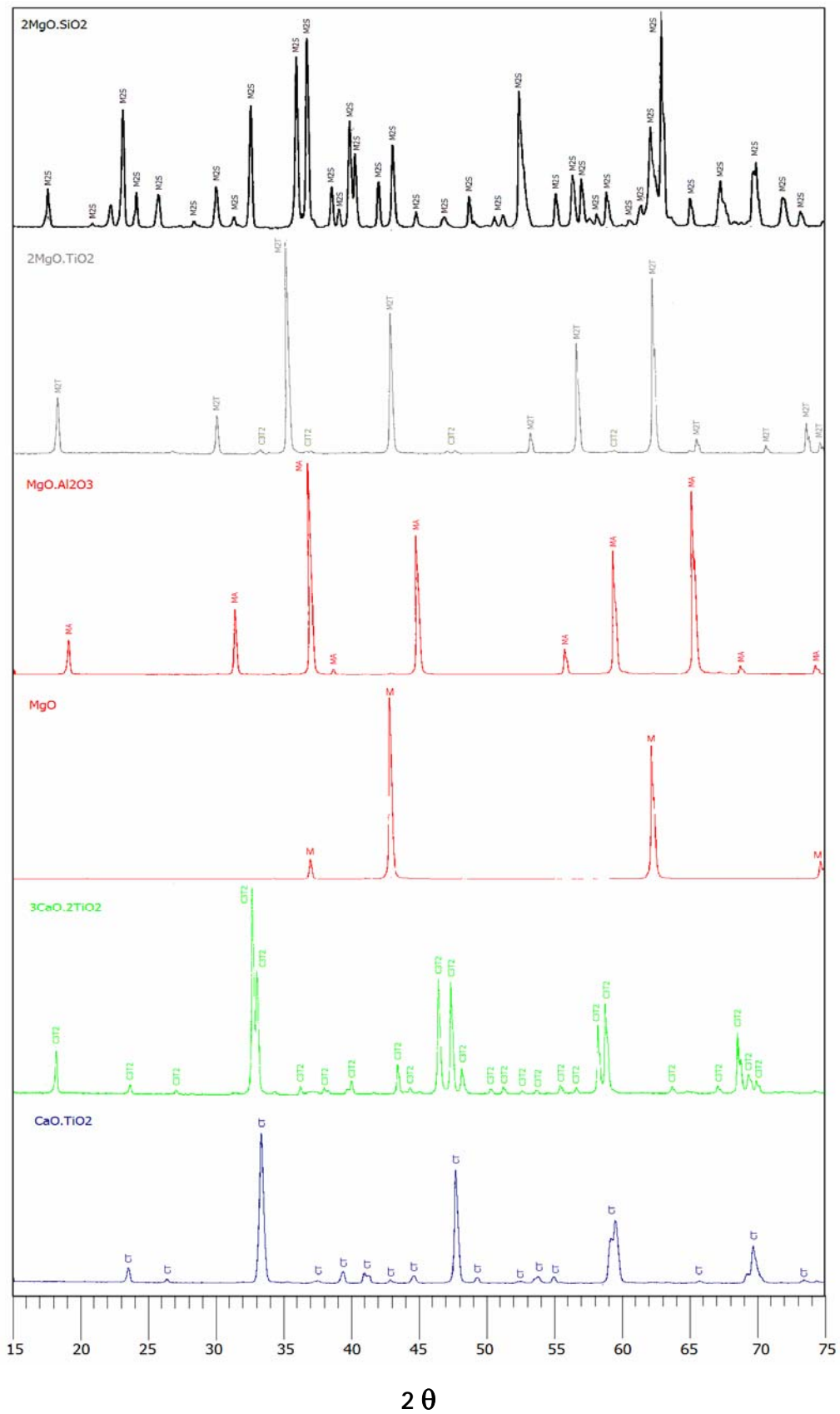


Figura 4.1 – Difratoigramas de raios X das fases refratárias avaliadas para aplicação em refratários de zona de queima de fornos de cimento.

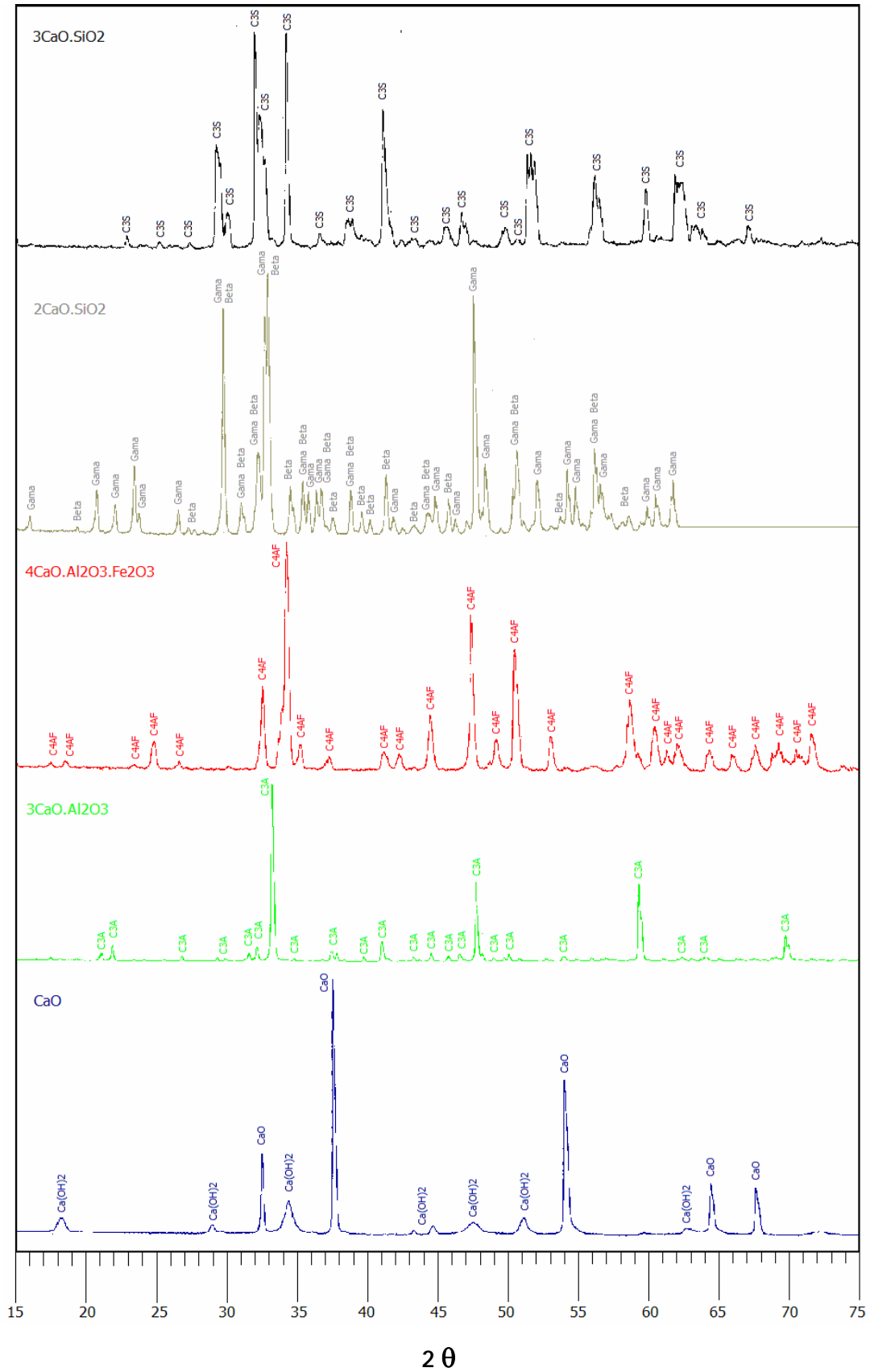


Figura 4.2 – Difractogramas de raios X das fases presentes no clínquer de cimento Portland.

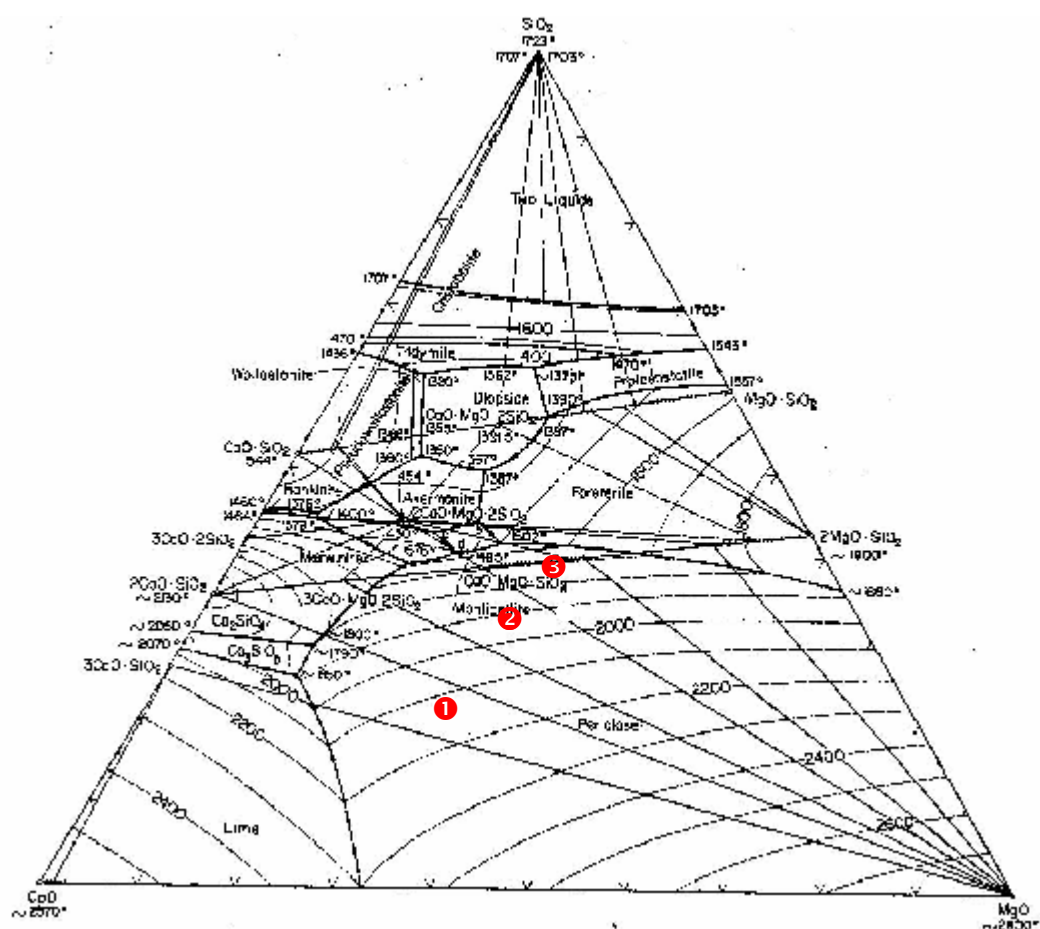


Figura 4.3 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO – CaO – SiO₂ [87].

A mistura MgO – CaO não foi realizada, pois não se esperava nenhuma complexidade na reação entre estes óxidos. Conforme apresentado no diagrama da figura 4.3 a mistura entre MgO e 3CaO.SiO₂ fornece apenas estas fases no equilíbrio, pois a composição da mesma se encontra na linha de Alkemade que liga estas fases. Ocorre uma reação invariante a aproximadamente 1850°C o que garante a refratariedade do periclásio frente ao 3CaO.SiO₂.

A reação entre MgO e 2CaO.SiO₂ também ocorre em uma linha de Alkemade com reação invariante ocorrendo a 1800°C. Verifica-se a presença predominante de β -C₂S o que vai contra a previsão de Barnes [104], onde valores de MgO superiores a 2% favorecem a formação da fase γ -C₂S. A fase γ -C₂S, inicialmente presente na fase pura (vide difratograma da figura 4.2), diminui de intensidade após mistura com MgO, predominando a fase β -C₂S.

A mistura de forsterita ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) com cálcia, na proporção de 50% de cada, esta situada no ponto 1 do diagrama da figura 4.3, no triângulo de compatibilidade pertencente às fases MgO , C_3S e C_2S com eutético ocorrendo a 1790°C . Estas fases são observadas no difratograma da mistura, com predominância de $\beta\text{-C}_2\text{S}$. A mistura de forsterita e C_3S , por sua vez, se encontra no triângulo de compatibilidade formado pelas fases monticelita ($\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$), mervinita ($3\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) e MgO , ponto 2 do diagrama da figura 4.3. Nesta condição a reação invariante ocorre a uma temperatura de 1490°C , muito próxima da temperatura de operação da zona de queima de fornos de cimento.

A mistura forsterita e C_2S localiza-se em uma linha de Alkemade que passa pelas fases mervinita e monticelita. Nesta condição as reações invariantes podem ocorrer a 1575°C , 1490°C e 1502°C , dependendo da concentração das fases forsterita e C_2S na mistura. No difratograma de raios X observou-se a presença das fases monticelita e $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Aparentemente a presença de monticelita estabiliza a fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ a baixas temperaturas.

4.1.2. Sistema $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Este sistema corresponde às reações de periclásio com $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e de espinélio com cálcia e também com $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. O diagrama de equilíbrio correspondente a este sistema é mostrado parcialmente na figura 4.4 e os resultados de difração de raios X das amostras são mostrados na tabela 4.II.

Tabela 4.II – Fases formadas após reação a $1450^\circ\text{C}/2,5$ horas de periclásio com $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e de espinélio com cálcia e também com $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$.

	CaO	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
MgO	----	Periclásio (+++) C_3A (++) C_{12}A_7 (--)
$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_{12}A_7 (+++) MA (+++) M (++) C_3A (++) CA (+)	C_{12}A_7 (+++) MA (++) M (++) CA (+) C_3A (--)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

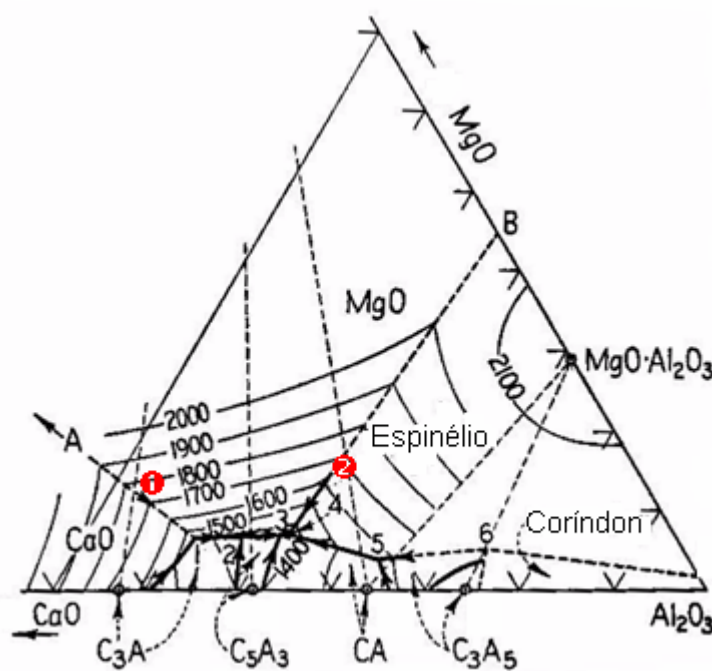


Figura 4.4 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO – CaO – Al₂O₃ [87].

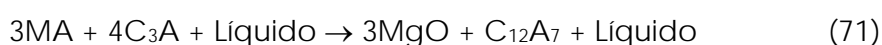
A mistura de MgO com 3CaO.Al₂O₃ está situada na linha de Alkemade que liga estas fases. No difratograma analisado existem traços de C₁₂A₇ proveniente provavelmente de um pequeno desbalanceamento estequiométrico quando das preparações das fases puras. É importante salientar que a fase C₅A₃, apresentada no diagrama de equilíbrio da figura 4.4, somente se forma em condições especiais de baixa umidade e baixas pressões parciais de oxigênio, conforme apontado por Zhmoidin e Chatteerjee [105, 106]. Desta forma, os difratogramas normalmente mostram a presença de C₁₂A₇ no lugar de C₅A₃.

A mistura MgO.Al₂O₃ com CaO está localizada no ponto 1 do diagrama de equilíbrio da figura 4.4, no interior do triângulo de compatibilidade formado pelas fases C₃A, C₁₂A₇ e MgO. A reação invariante desta mistura ocorre a 1345°C; extremamente perigosa para refratários destinados à zona de queima de fornos de cimento, tendo em vista a temperatura de operação de 1450°C normalmente encontrada nesta zona.

Radovanovik [62] aponta também a liberação de periclásio nas reações entre espinélio-CaO e espinélio-C₃A. Nestas reações o espinélio se decompõe liberando MgO e Al₂O₃. A alumina liberada reage com a cálcia ou

com o C_3A , formando fases de aluminato de cálcio ricas em alumina como CA ou $C_{12}A_7$.

A mistura $MgO.Al_2O_3$ com $3CaO.Al_2O_3$ está localizada no ponto 2 do diagrama de equilíbrio da figura 4.4, dentro do triângulo de compatibilidade formado pelas fases CA , $C_{12}A_7$ e MgO . Nesta condição também se tem reação invariante ocorrendo a uma temperatura crítica de $1345^\circ C$. Gonçalves e Bittencourt [107] apontam a reação (71) que ocorre na linha de Alkemade que liga as fases periclásio e Mayenita.



4.1.3. Sistema $MgO - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$

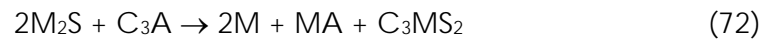
A presença de quatro óxidos na mistura dificulta grandemente a análise, tendo em vista a complexidade de informações existentes em sistemas quaternários. As reações que envolvem estes quatro óxidos englobam as fases refratárias espinélio e forsterita, conforme mostrado na tabela 4.III a seguir.

Tabela 4.III – Fases formadas após reação a $1450^\circ C/2,5$ horas de forsterita com $3CaO.Al_2O_3$ e espinélio com C_3S e C_2S .

	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$
$2MgO.SiO_2$	----	----	C_3MS_2 (+++) M (++) MA (++) C_3A (+)
$MgO.Al_2O_3$	MA (+++) β - C_2S (++) Periclásio (++) C_2AS (++) γ - C_2S (+)	MA (+++) β - C_2S (++) γ - C_2S (+)	----

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

A reação entre forsterita e C_3A na proporção de 50% em peso de cada fase parece ocorrer segundo a reação (72).



A figura 4.5 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂, mostrando o triângulo das fases C₃MS₂, MA e MgO. A existência de C₃A no difratograma provavelmente é devida à presença de material não reagido. Neste sistema acredita-se que a reação invariante ocorra a aproximadamente 1400°C.

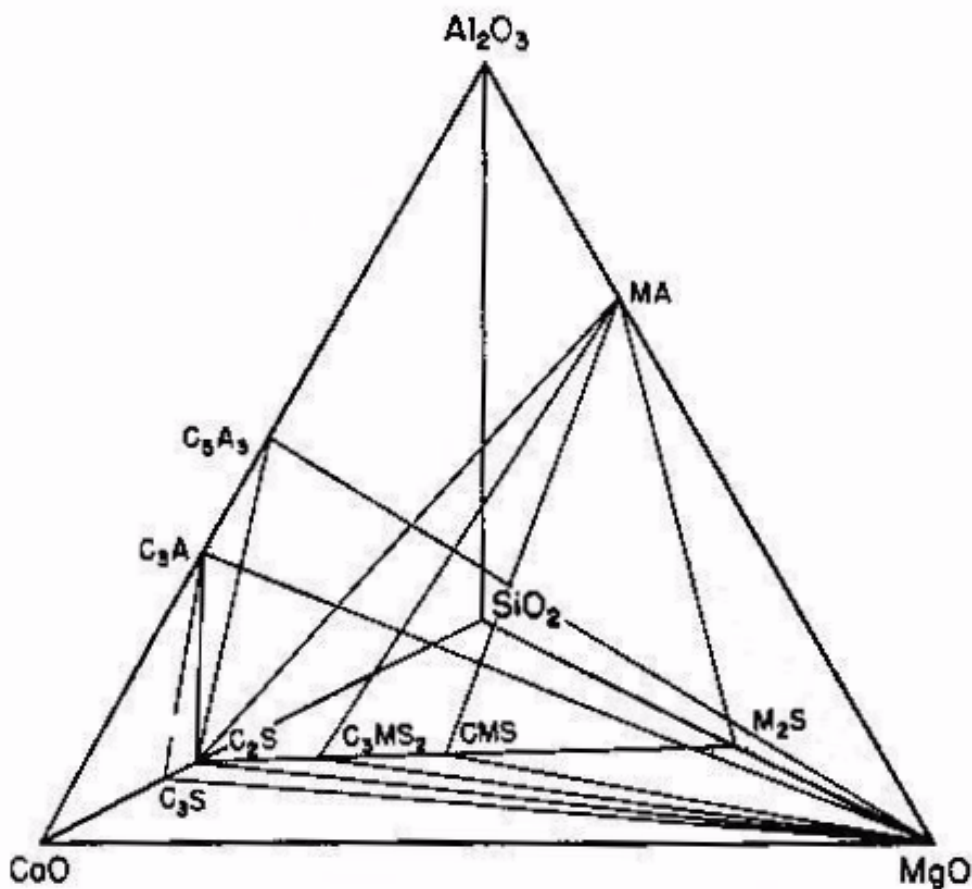


Figura 4.5 – Diagrama de equilíbrio do sistema CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ [87].

A reação entre espinélio e C₃S forneceu as fases guelenita (C₂AS), C₂S, espinélio (MA) e periclásio. Os resultados parecem estar de acordo com o trabalho de Kitai [108] que estudou o sistema CaO/SiO₂ – Al₂O₃ – MgO. A figura 4.6 apresenta o diagrama de fases obtido neste trabalho, quando a relação CaO/SiO₂ é igual a 3. Verifica-se a presença dos campos de fases espinela,

melilita, C_2S e periclásio. Uma vez que a melilita inclui um grupo de minerais que apresentam solução sólida entre a guelenita ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) e a arkemanita ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) e que apresentam fórmula estrutural geral $(Ca,Na)_2(Mg,Al)_1(Si,Al)_2O_7$ [109]; pode-se dizer que o resultado obtido nesta reação está coerente com a literatura, mostrando formação de fase líquida entre 1350 e 1400°C. Radovanovic [62], no entanto, observou a formação da fase C_2AS e $Ca_7Al_{10}MgO_{23}$ com pontos de fusão de 1590°C e 1332°C respectivamente. A reação do C_3S com o espinélio promove a decomposição do C_3S em CaO e $\gamma-C_2S$ e a decomposição do espinélio em MgO e Al_2O_3 . A alumina proveniente desta decomposição é incorporada ao $\gamma-C_2S$, formando C_2AS . Por sua vez a cálcia, a magnésia e a alumina liberadas reagem entre si formando $Ca_7Al_{10}MgO_{23}$. No trabalho em questão não foi verificada a formação desta última fase.

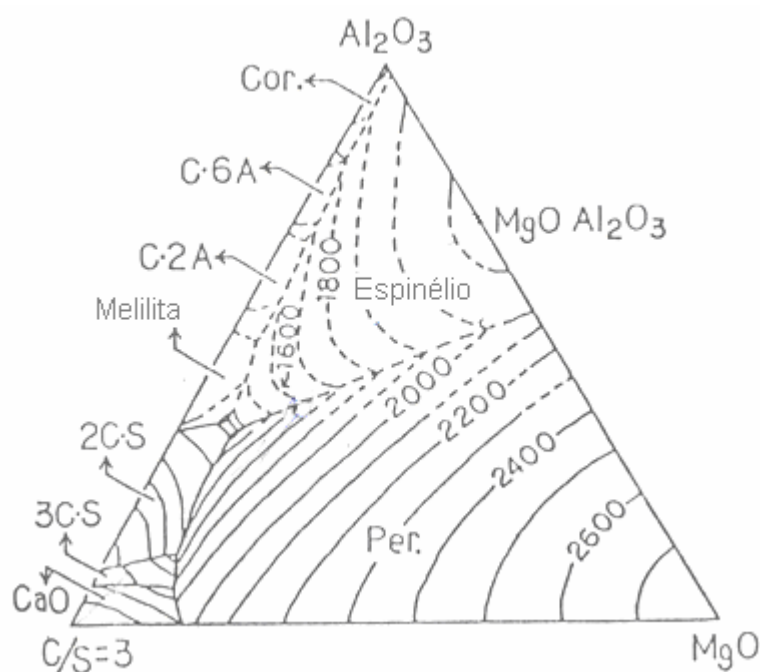


Figura 4.6 – Corte do diagrama de equilíbrio do sistema $CaO - SiO_2 - MgO - Al_2O_3$ com relação CaO/SiO_2 igual a 3 [108].

A reação entre espinélio e C_2S localiza-se na linha que une estas duas fases e apresenta reação invariante ocorrendo a 1418°C, conforme apresentado no diagrama da figura 4.7.

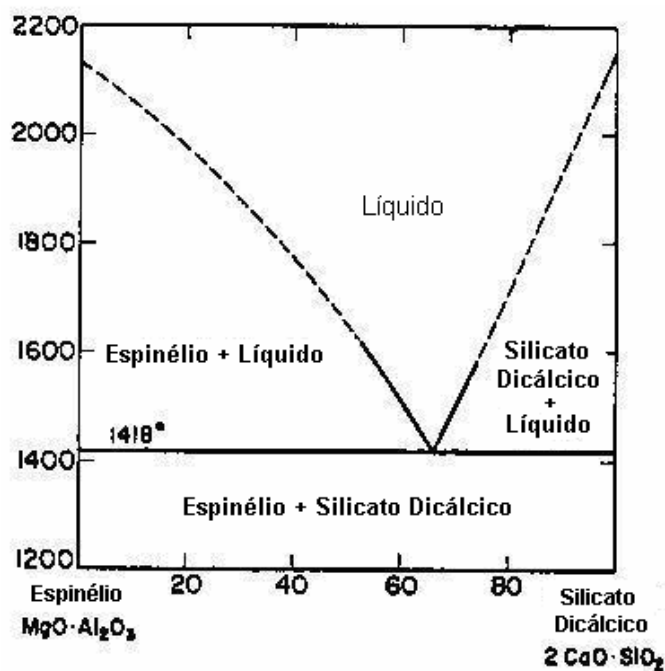


Figura 4.7 – Diagrama de equilíbrio das fases espinela e C_2S [87].

4.1.4. Sistema $MgO - CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$

O sistema formado por estes óxidos caracteriza-se pelas reações das fases apresentadas na tabela 4.IV.

Tabela 4.IV – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de periclásio e espinélio com C_4AF .

	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
MgO	Periclásio (+++) C_4AF (+) C_2MF (--)
$MgO.Al_2O_3$	MA (+++) C_4AF (++) Fase ñ identificada (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

A reação entre periclásio e C_4AF esta localizada na linha que liga estas duas fases, conforme mostra o diagrama da figura 4.8. Foi constatada a presença de traços de C_2MF provavelmente devido a alguma contaminação

de uma das fases. A reação invariante desta mistura ocorre a aproximadamente 1340°C, segundo mostrado no diagrama da figura 4.9 (a).

Espinélio e C_4AF também, por sua vez, apresentam um eutético a 1320°C, conforme mostrado no diagrama da figura 4.9 (b).

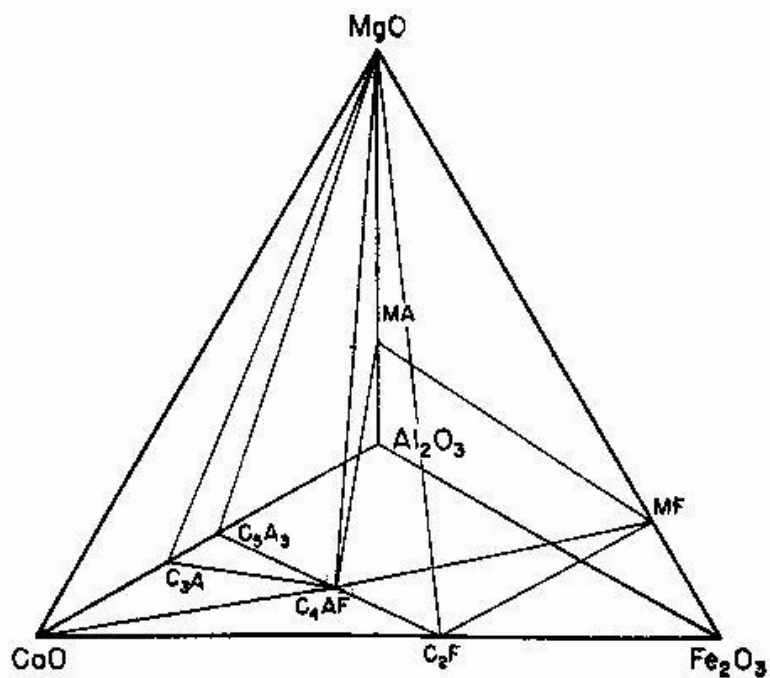


Figura 4.8 – Diagrama de equilíbrio dos óxidos MgO, CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3 [87].

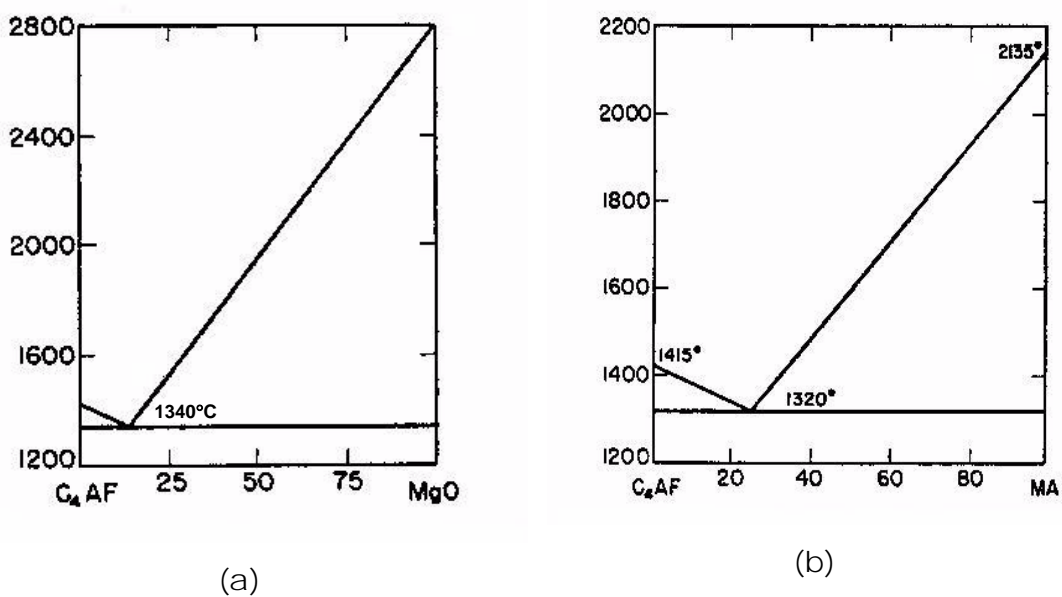


Figura 4.9 – Diagrama das fases (a) C_4AF – MgO e (b) C_4AF – MA [87]

4.1.5. Sistema MgO – CaO – SiO₂ – Fe₂O₃ – Al₂O₃

Este sistema representa a reação entre as fases forsterita e C₄AF. A difração de raios X forneceu como resultado as fases apresentadas na tabela 4.V a seguir. A fase não identificada certamente é rica em óxido de ferro.

Tabela 4.V – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de forsterita com C₄AF.

	4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃
2MgO.SiO₂	CAS (+++) Periclásio (++) C ₂ MF (++) Fase ñ identificada (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

4.1.6. Sistema CaO – TiO₂

Este sistema é apresentado na figura 4.10 e as reações das fases são apresentadas na tabela 4.VI. É importante observar que excesso de titânia no sistema pode levar à formação de um eutético a 1460°C. As fases C₃T₂ e CT apresentam, por sua vez, temperatura de formação de fase líquida bastante elevadas, 1870°C e 1750°C respectivamente. A mistura com cálcia favorece a formação de um eutético a 1695°C. Deve ser notado que a mistura entre cálcia e CT mostra apenas traços da fase C₃T₂ no difratograma, evidenciando uma velocidade de reação bastante lenta para o sistema. Em ambas as reações constatou-se a presença de hidróxido de cálcio (CH) como consequência da hidratação da cálcia livre.

Tabela 4.VI – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de CT e C₃T₂ com cálcia.

	CaO
CaO.TiO ₂	CT (+++) C (+++) C ₃ T ₂ (- -) CH (- -)
3CaO.2TiO ₂	CT (+++) C (+++) C ₃ T ₂ (+) CH (- -)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (-) Traços

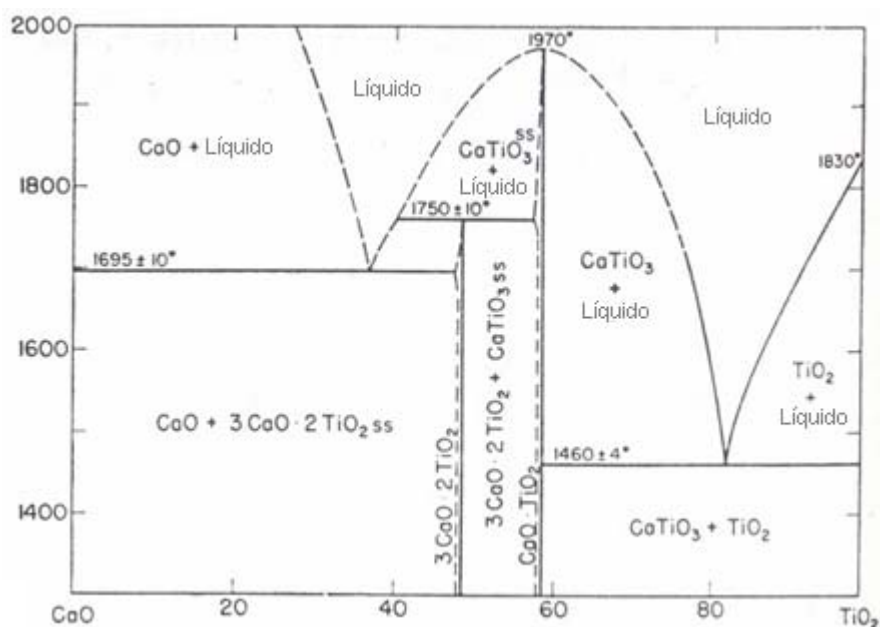


Figura 4.10 – Diagrama dos óxidos CaO e TiO₂ [87].

4.1.7. Sistema CaO – TiO₂ – SiO₂

Este sistema marca a reação das fases CT e C₃T₂ com as fases C₃S e C₂S, conforme apresentado na tabela 4.VII. O diagrama de equilíbrio característico destas reações é apresentado na figura 4.11.

Tabela 4.VII – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de CT e C₃T₂ com C₃S e C₂S.

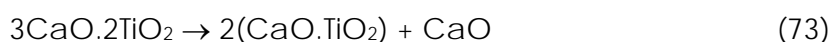
	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂
CaO.TiO ₂	CT (+++) γ-C ₂ S (+) C ₃ S (++) C ₆ S ₄ H ₂ (--)	CT (+++) γ-C ₂ S (+++)
3CaO.2TiO ₂	CT (+++) γ-C ₂ S (++) C (--)	C ₃ T ₂ (+++) γ-C ₂ S (+++)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

A mistura entre CT e C₃S está localizada no ponto 1 do diagrama da figura 4.11, dentro do triângulo de compatibilidade das fases C₃T₂, C₃S e C₂S com eutético ocorrendo a 1650°C. É importante observar que uma maior quantidade de sílica no sistema pode levar a reações invariantes a 1400°C. A presença de traços de C₆S₄H₂ se deve basicamente à hidratação da fase do clínquer de cimento Portland.

A mistura entre CT e C₂S localiza-se na linha de Alkemade que liga o campo primário destas fases com reação invariante ocorrendo a temperaturas superiores a 1700°C.

A reação entre C₃T₂ e C₃S é bastante interessante. Apesar do diagrama de equilíbrio prever a presença apenas destas duas fases com reação invariante ocorrendo a 1650°C; parece ocorrer uma desestabilização da fase C₃T₂ conforme reação (73) mostrada a seguir. Esta reação foi repetida duas vezes e em ambos os casos comprovou-se a desestabilização da fase.



A liberação de cálcia no sistema não é interessante, pois em fornos onde o módulo sulfato-alcális é inferior à unidade o excesso de SO_x no meio reage com a cálcia formando sulfato e sulfeto de cálcio, conforme reação (6). Além disso, cálcia livre reage prontamente com umidade, formando Ca(OH)₂.

A reação entre C₃T₂ e C₂S, por sua vez, também apresenta reação invariante ocorrendo a 1670°C. É digno de nota observar que ocorre um

4.1.8. Sistema CaO – Al₂O₃ – TiO₂ e CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – TiO₂

Estes sistemas caracterizam as reações das fases mostradas na tabela 4.VIII. Infelizmente nenhuma comparação pode ser realizada entre estas misturas uma vez que inexistem diagramas de equilíbrio destes sistemas.

Tabela 4.VIII – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de CT e C₃T₂ com C₃A e C₄AF.

	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃
CaO.TiO ₂	CT (+++) C ₃ A (++)	CT (+++), CF (++) C ₃ A (+) CaFeO ₄ (+) Fase ñ identificada (++)
3CaO.2TiO ₂	CT (+++) C ₃ A (+++) C (+), CH (--) CA ₂ (--)	CT (+++) C ₄ AF (+) Fase ñ identificada (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

Novamente parece haver decomposição de 3CaO.2TiO₂ em CaO.TiO₂ com liberação de cálcia. Na reação com C₄AF a cálcia liberada parece já estar reagida, formando uma fase que não foi possível identificar. As considerações feitas no item 4.1.7 valem também aqui.

4.1.9. Sistema MgO – CaO – TiO₂

Este sistema se refere à reação entre M₂T e CaO, representada pelo diagrama de equilíbrio da figura 4.12 e pela tabela 4.IX.

A mistura de 50% em massa de CaO com 2MgO.TiO₂ forneceria no equilíbrio as fases CaO, MgO e C₃T₂ como majoritárias (ponto 1 do diagrama da figura 4.12). Após reação a 1450°C por 2,5 horas foi constatada a presença apenas das fases periclásio e CaO.TiO₂. Aparentemente a fase 2MgO.TiO₂ é decomposta na presença de CaO, formando CaO.TiO₂ e liberando MgO antes de formar a fase C₃T₂. É de se estranhar a pequena quantidade formada de cálcia e de hidróxido de cálcio no sistema.

Tabela 4.IX – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de M_2T com cálcia.

	CaO
$2MgO.TiO_2$	Periclásio (+++) CT (+++) C (+) CH (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

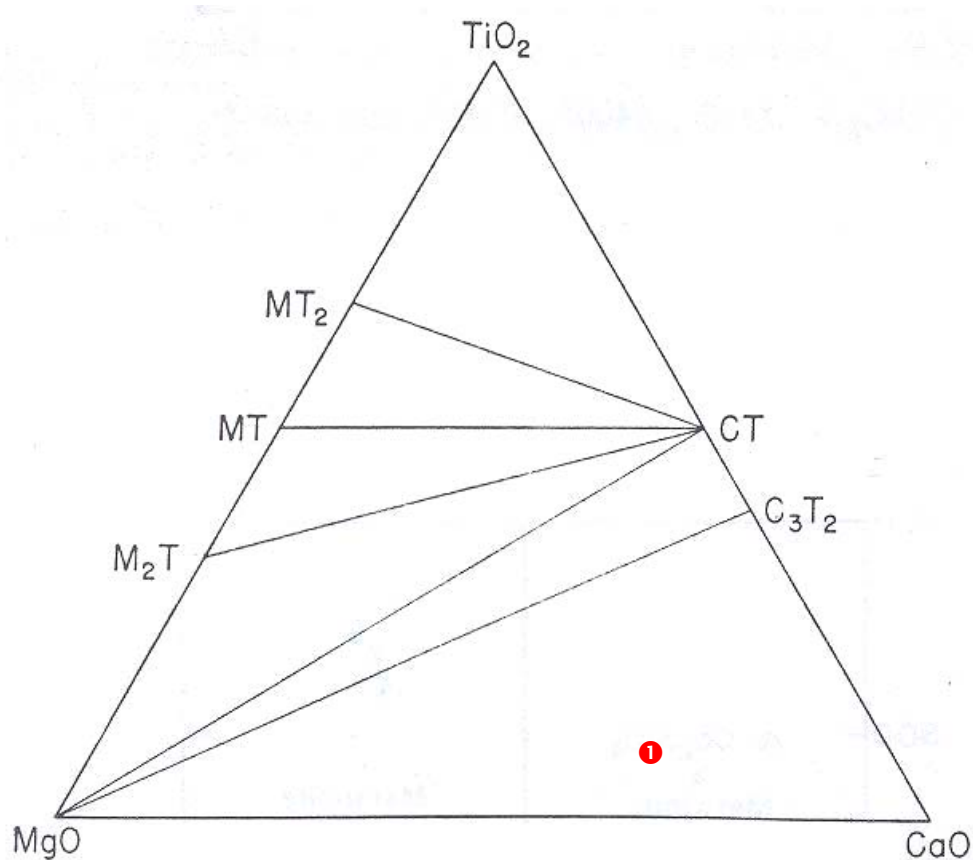


Figura 4.12 – Diagrama de equilíbrio do sistema $MgO - CaO - TiO_2$ [87].

4.1.10. Sistema $MgO - CaO - SiO_2 - TiO_2$

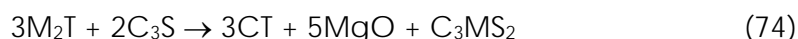
Este sistema representa as reações entre M_2T e as fases C_3S e C_2S . O diagrama de equilíbrio destas reações é apresentado na figura 4.13 e os resultados de difração de raios X são apresentados na tabela 4.X.

Tabela 4.X – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de M₂T com C₃S e C₂S.

	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂
2MgO.TiO ₂	CT (+++) Periclásio (+++) C ₃ MS ₂ (++)	CT (+++) Periclásio (+++) CMS (++)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

A reação entre M₂T e C₃S parece ocorrer conforme a equação (74), dentro do triângulo formado pelas fases CT, periclásio e C₃MS₂. A falta de informações do sistema formado por estas fases dificulta a inferência sobre a temperatura de ocorrência da reação invariante.



A reação entre M₂T e C₂S ocorre segundo a equação (75) dentro do triângulo formado pelas fases CT, periclásio e CMS.



Ambos os resultados são inéditos na literatura e mostram claramente uma possível vantagem da presença controlada da fase M₂T em refratários para a zona de queima para fornos de cimento. Conforme mencionado na introdução deste trabalho, a formação de C₃MS₂ e CMS aparentemente não desestabiliza a colagem protetora formada nos revestimentos. A falta de colagem protetora em refratários que contém espinélio deve-se à formação de fases de aluminato de cálcio que apresentam baixa temperatura de formação de fase líquida. Além disso, as reações (74) e (75) evidenciam o aparecimento de magnésia e CT, fases estáveis e de alta refratariedade.

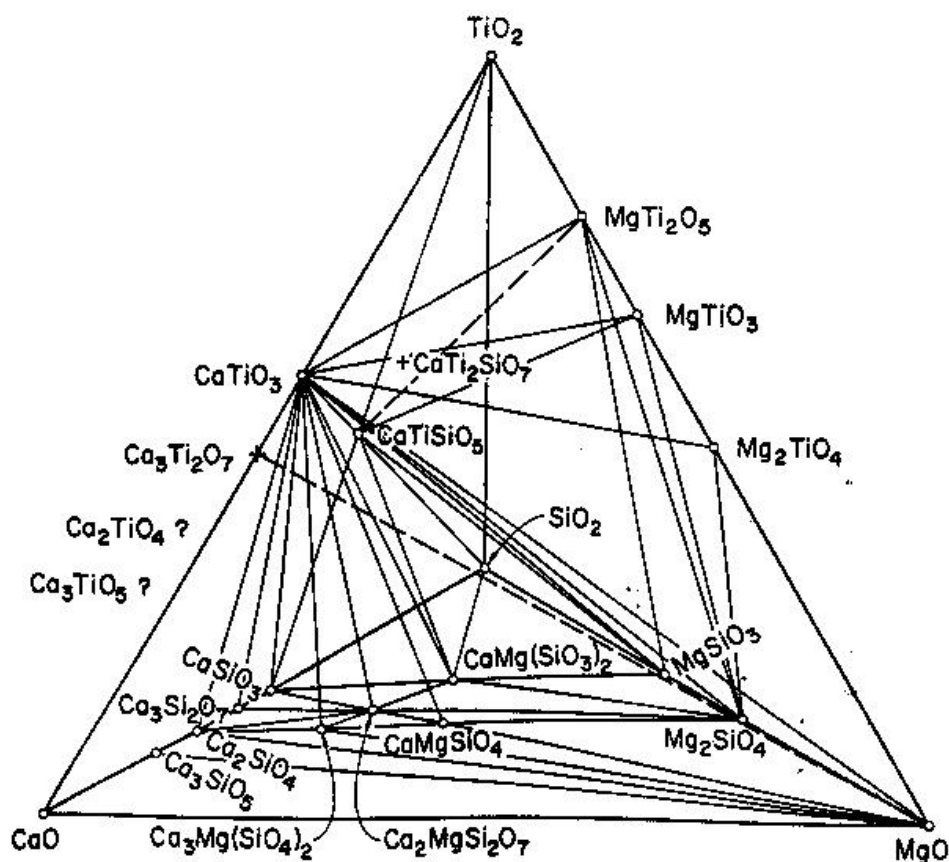


Figura 4.13 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO – CaO – SiO₂ – TiO₂ [87].

4.1.11. Sistemas MgO – CaO – Al₂O₃ – TiO₂ e MgO – CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

Este sistema é marcado pela reação entre as fases M₂T, C₃A e C₄AF. Os resultados obtidos pela difração de raios X das misturas realizadas são apresentados na tabela 4.XI.

Tabela 4.XI – Fases formadas após reação a 1450°C/2,5 horas de M₂T com C₃A e C₄AF.

	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
2MgO.TiO ₂	CT (+++) Periclásio (++) CA (+) C ₃ A (+) M ₂ T (--)	CT (+++) M ₂ T (++) C ₄ AF (+) Fase não identificada (+)

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços

4.1.12. Sistemas Promissores

Pelos resultados e discussões realizadas até este momento constata-se que a presença de espinélio, forsterita ou $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ aparentemente não colaboram para a melhoria das propriedades dos refratários quando em contato com as fases do clínquer. No caso do espinélio e da forsterita existe a tendência de formação de fase líquida a temperaturas inferiores às encontradas na zona de queima dos fornos de cimento. O $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$, apesar de não favorecer a formação de fase líquida, apresenta o fenômeno de decomposição e liberação de cálcia, extremamente prejudicial em atmosferas ricas em SO_x . Desta forma, as únicas composições com potencial de aplicação são as pertencentes ao triângulo de compatibilidade formado pelas fases $\text{MgO} - \text{CaO}\cdot\text{TiO}_2 - 2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$. Deve-se destacar que este estudo termodinâmico serve apenas como ferramenta inicial para facilitar a escolha de um determinado sistema, mas não garante que este sistema venha a fornecer o refratário mais adequado para aplicação na zona de queima de fornos de cimento devido a:

- 1) O clínquer de cimento não é formado por fases individualizadas, mas pelo conjunto de fases que têm influência aditiva no ataque do revestimento refratário.
- 2) As reações avaliadas levaram em conta apenas fases praticamente puras sem a influência de impurezas. No entanto, sabe-se que pequenas quantidades de impurezas podem levar a uma deterioração muito mais acentuada do revestimento refratário.
- 3) A presença de outros mecanismos de desgaste podem corroborar para uma rápida deterioração do refratário e por isso; um projeto adequado deve levar em conta outros parâmetros como distribuição granulométrica, composição de matérias primas, controle apurado do processo produtivo, dentre outros.
- 4) Os produtos de reação precisam ser melhor avaliados, pois, conforme discutido anteriormente, colagem protetora pode ser formada não apenas por fases sólidas na temperatura considerada, mas também por fases líquidas de alta viscosidade.

4.2. Caracterização dos Agregados

Com a escolha do sistema refratário de interesse para a produção dos agregados eletrofundidos, foram realizadas as fusões visando à obtenção dos mesmos. Todos agregados obtidos foram avaliados em composição química, difração de raios X, porosidade aparente (Pa), densidade de massa aparente (Da), massa específica real (Dr), microscopia eletrônica de varredura com EDS, resistência ao esmagamento (RE) e resistência ao choque térmico (IRCT). Estes resultados são apresentados nas tabelas de 4.XIII a 4.XXIX juntamente com as respectivas micrografias (figuras 4.14 a 4.30).

As tabelas também apresentam resultados quantitativos aproximados das fases presentes nos agregados. Estes cálculos foram realizados apenas com base nos resultados de análise química e confrontados com os resultados de difratometria de raios X. Para tanto, foi considerado inicialmente que toda calcia reagiu com a titânia, promovendo a formação de titanato de cálcio (CT). Tal assertiva é verdadeira uma vez que não se constata a presença de calcia livre nos difratogramas. A titânia excedente da reação com a calcia é então utilizada para a formação de $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$. Caso ocorra consumo total da magnésia e excesso ainda de titânia, fato verificado apenas no agregado 22 $\text{CaO} - 55 \text{TiO}_2 - 23 \text{MgO}$, este excedente é utilizado para a formação de $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$. A magnésia restante é parte consumida para a formação de espinélio $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e o excedente fica livre no sistema formando a fase periclásio.

Além disso, as tabelas apresentam resultados calculados de coeficiente de dilatação térmica obtidos pelo uso da equação (55) de Turner [77], substituindo-se o módulo de compressibilidade pelo módulo de elasticidade. Valores não encontrados na literatura (módulo elástico das fases $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ e $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$) foram determinados em laboratório a partir das fases puras. Neste caso, foram utilizados reagentes grau analítico (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e TiO_2) proporcionados e misturados estequiometricamente, calcinados por 5 horas a 900°C , desaglomerados, prensados uniaxialmente e isostaticamente no formato de barras de $60 \times 10 \times 16$ mm e finalmente sinterizados a 1600°C por 5 horas. O módulo elástico foi então determinado pela mesma metodologia

descrita no item 3.3.5. Os valores medidos encontram-se na tabela 4.XII juntamente com os valores de coeficiente de expansão térmica e densidade obtidos em literatura [110, 111] para as fases periclásio, espinélio, $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ e $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$. Os valores de fração em peso foram os obtidos no cálculo descrito no parágrafo anterior.

Tabela 4.XII – Valores de coeficiente de expansão térmica (α), módulo elástico (E) e densidade (ρ) para MgO , $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ e $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ [110, 111].

	α ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	E (GPa)	ρ (g/cm^3)
MgO	13,5	275	3,6
$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	259	3,58
$2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$	10	118	3,55
$\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$	14,1	219	4,04

Os resultados das difrações de raios X são novamente apresentados aqui com os valores de intensidade relativa, pois o equipamento Philips PW 150/80 não fornece difratogramas em meio eletrônico, tornando extremamente trabalhosa a tarefa de inserção desses gráficos.

Tabela 4.XIII – Principais resultados obtidos a partir da composição 10 TiO₂ – 90 MgO.

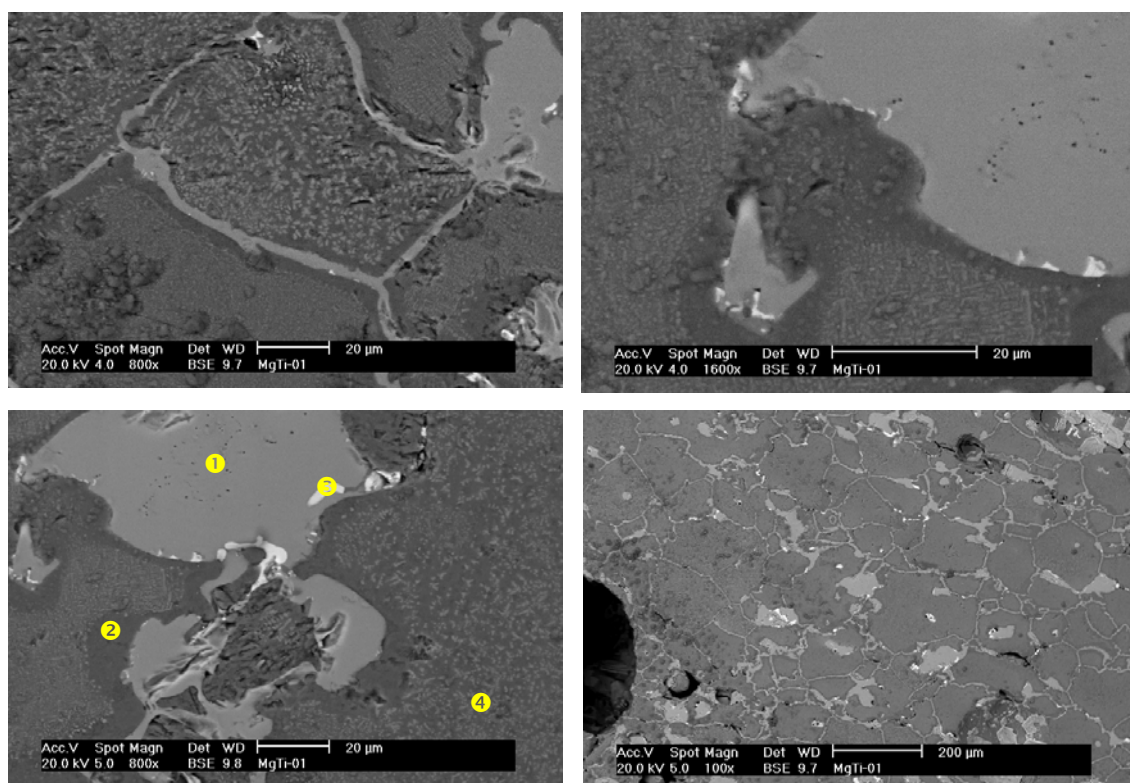
Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
11,7	0,30	0,18	0,37	81,2	0,05	6,20												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)	α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X													
3,52	2,82	3,58	CT – 1 ss de M ₂ T e MA – 31 MgO – 68	12,5	MgO (+++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+)													
IRCT = 3,03			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de RE(%) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE(%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>27,6</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>23,9</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>21,0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>21,6</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>18,5</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE(%)	0	27,6	1	23,9	2	21,0	3	21,6	5	18,5
Ciclos de Choque Térmico	RE(%)																	
0	27,6																	
1	23,9																	
2	21,0																	
3	21,6																	
5	18,5																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

Os resultados de análise química do agregado 10 TiO₂ – 90 MgO apontam uma considerável quantidade de alumina nos agregados. Acredita-se que a mesma seja decorrente do ambiente de trabalho onde o forno Higgins utilizado na preparação dos agregados está localizado. Pelo fato do local produzir uma quantidade significativa de óxido de alumínio eletrofundido, a contaminação de alumina acaba se tornando inevitável. Constata-se, contudo, que esta alumina acaba reagindo com a magnésia, formando espinélio de magnésia-alumina. Este, por sua vez, forma uma solução sólida de espinélios do tipo MgAl₂O₄ – Mg₂TiO₄, conforme apontado por Makino et al [90] ao estudarem agregados do sistema MgO – TiO₂ – Al₂O₃. No espectro de difração de raios X os picos de MgAl₂O₄ e Mg₂TiO₄ aparecem

sobrepostos e deslocados de suas posições originais e por isso os valores quantitativos destas fases são considerados conjuntamente.

A análise microestrutural e de EDS do agregado 10 TiO₂ -90 MgO (figura 4.14) mostra a formação de uma fase rica em cálcio e titânio, provavelmente titanato de cálcio (CaO.TiO₂). Como a quantidade é pequena, tal fase não foi detectada na difratometria de raios X. A micrografia também mostra a presença de titânio no interior da fase primária de periclásio. Segundo apontado por Alper [86], em condições redutoras uma parte dos íons titânio pode estar no estado de oxidação 3+. Durante o resfriamento estes íons se precipitam na forma de espinélio MgO.Ti₂O₃, ficando retido na rede cristalina do periclásio. Por outro lado, caso a atmosfera do forno seja oxidante, boa parte dos íons titânio estará no estado 4+ e desta forma há a formação do ortotitanato de magnésio (2MgO.TiO₂) como fase intergranular. Como o controle da atmosfera do forno Higgins é extremamente complexo, a presença de íons titânio com estados de oxidação diferenciados é plenamente possível de ocorrer. A diferenciação do tipo de titanato de magnésio formado é impossível de ser verificada por difração de raios X, pois existe sobreposição de picos. Desta forma, os resultados quantitativos das fases presentes no agregado e conseqüentemente o valor calculado do coeficiente de expansão térmica ficam sujeitos aos erros impostos pela metodologia utilizada no cálculo da fração de fases. Quanto menor a quantidade íons Ti³⁺ precipitados na forma de espinélio MgO.Ti₂O₃, o que pode ser constatado facilmente nas micrografias, mais preciso se torna o modelo utilizado para o cálculo de fases.

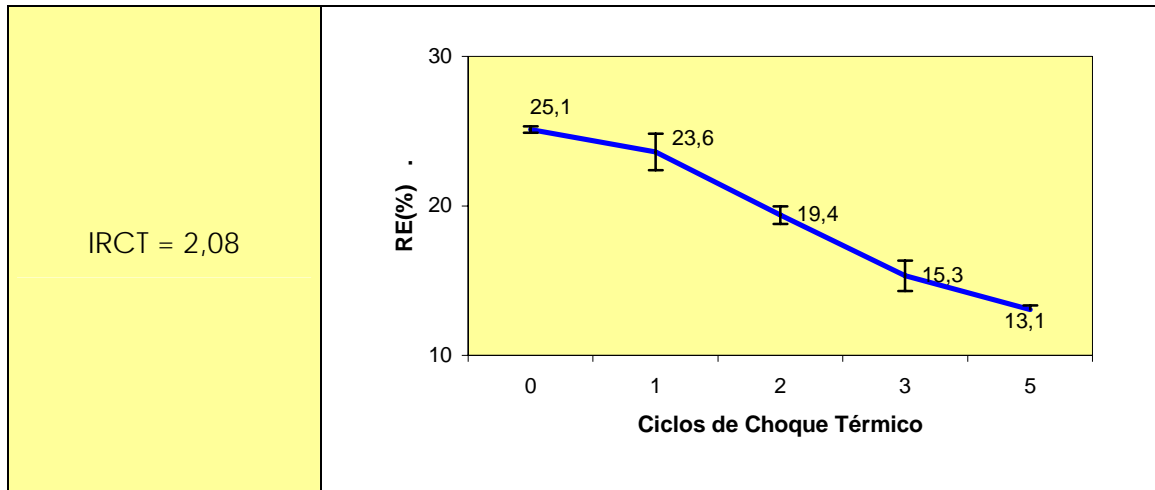


① ss $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ② MgO ③ $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ④ Ti

Figura 4.14 – Micrografia e EDS da composição 10 TiO_2 – 90 MgO .

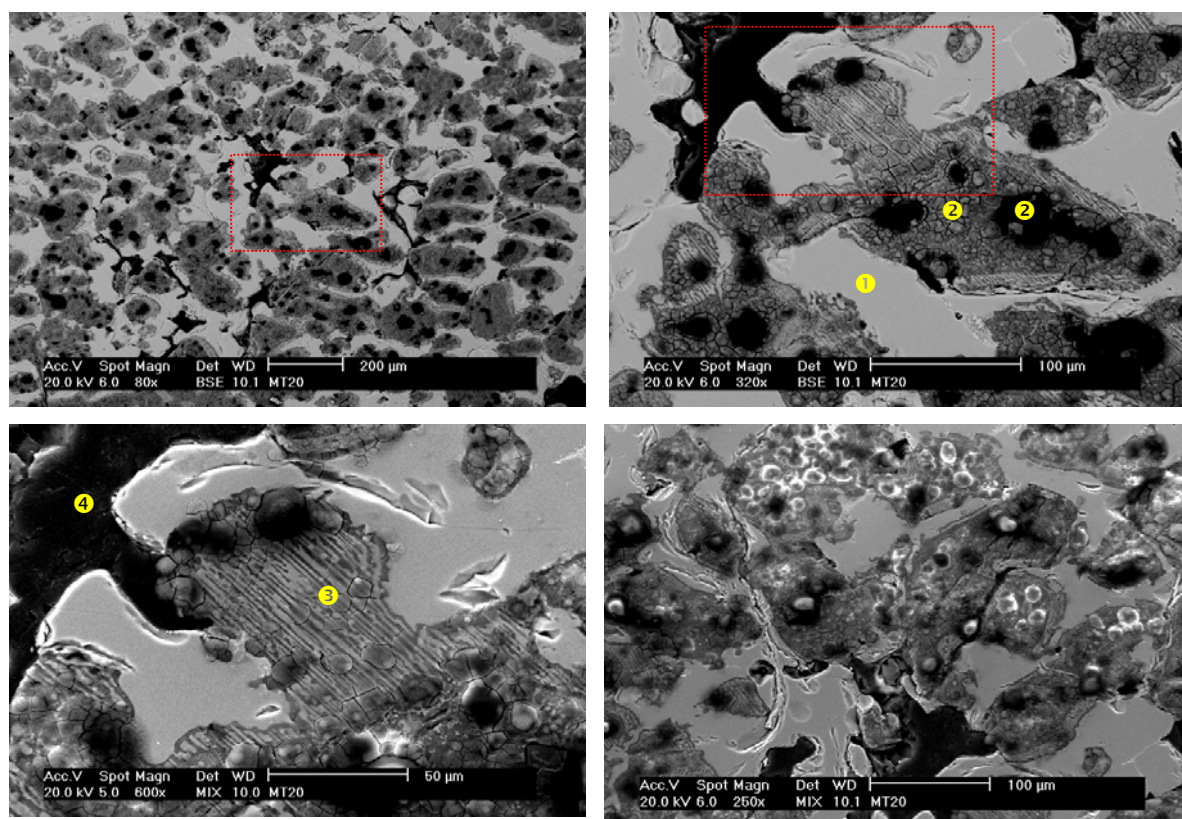
Tabela 4.XIV – Principais resultados obtidos a partir da composição 20 TiO_2 – 80 MgO .

Composição Química (%)						
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3
19,8	0,82	0,29	1,09	73,8	0,10	4,10
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X
3,42	2,46	3,55	CT – 3 ss de M_2T e MA – 43 MgO – 54		12,4	MgO (++) MgTi_2O_4 e ss de M_2T e MA (++)



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

As micrografias apresentadas na figura 4.15 mostram uma microestrutura ligeiramente diferente ao da figura 4.14. Enquanto na composição 10 TiO₂ – 90 MgO a microestrutura é característica de um material totalmente eletrofundido, na composição 20 TiO₂ – 80 MgO aparece magnésia não totalmente eletrofundida, caracterizada por uma estrutura repleta de trincas e nódulos não reagidos. Acredita-se que a maior quantidade de titânia utilizada na composição 20 TiO₂ – 80 MgO tenha feito com que a corrente elétrica utilizada no processo de fusão se estabilizasse antes mesmo da ocorrência da completa fusão da magnésia, pois a quantidade de líquido fundido no sistema já era suficiente para que tornasse possível esta estabilização. Desta forma, parte da magnésia utilizada como matéria prima acabou ficando livre no sistema, sendo dissolvida gradativamente na fase líquida. Este processo de dissolução gradual da magnésia ocasionou um gradiente de concentração no produto fundido e uma estrutura bastante diferenciada com o surgimento de lamelas de característica eutética.

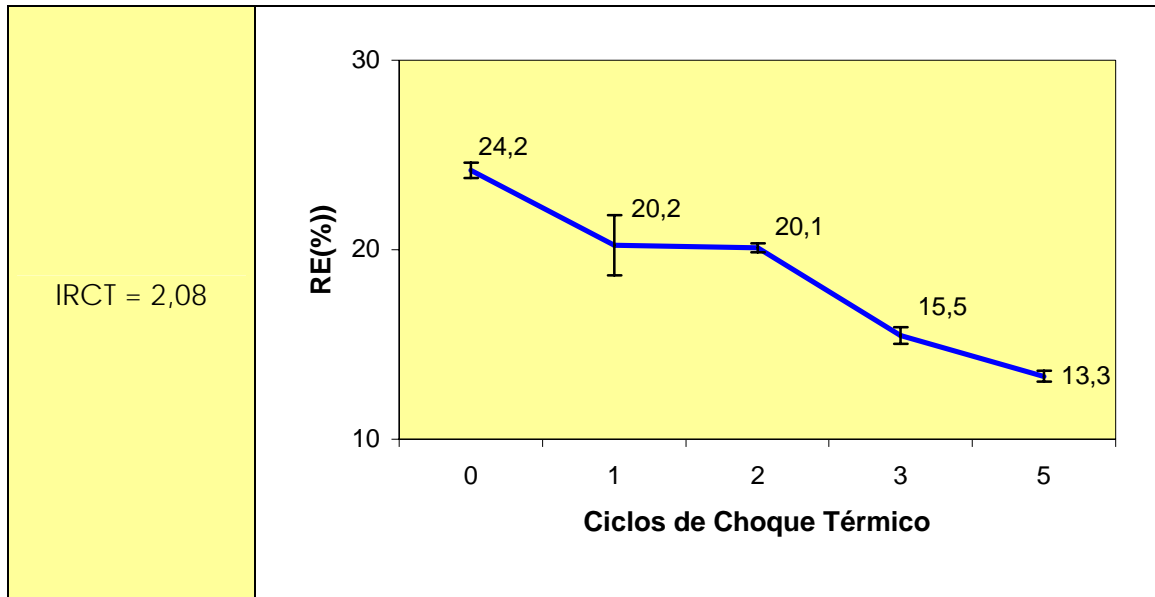


① ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ② MgO ③ Mg + Ti ④ Poro

Figura 4.15 – Micrografia e EDS da composição 20 $\text{TiO}_2 - 80 \text{MgO}$.

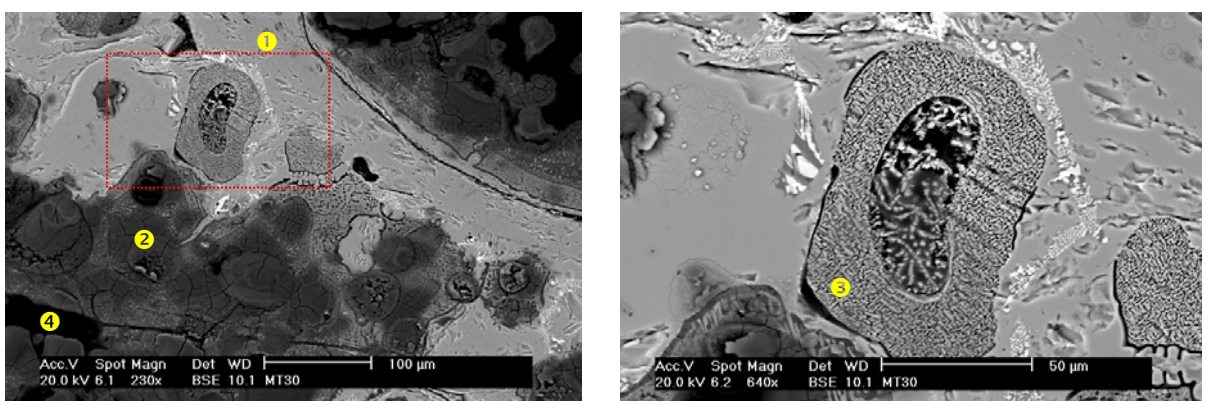
Tabela 4.XV – Principais resultados obtidos a partir da composição 30 $\text{TiO}_2 - 70 \text{MgO}$.

Composição Química (%)						
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3
34,1	0,85	0,34	0,45	60,8	0,10	3,36
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X
3,46	1,19	3,55	CT – 1 ss de M_2T e MA – 73 MgO – 26		11,4	MgO (++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M_2T e MA (+++)



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A microestrutura da composição 30 TiO₂ – 70 MgO mostrada na figura 4.16 é bastante semelhante ao da composição 20 TiO₂ – 80 MgO, mas, devido a maior quantidade de titânia presente durante a fusão, ocorre maior dissolução da magnésia e menor quantidade de nódulos não eletrofundidos. Nesta composição parece ocorrer também a precipitação de espinélio do tipo MgO.Ti₂O₃, pois foi identificado por EDS a presença de titânio no interior de grãos de magnésio (ponto 3 da figura 4.16).



① ss 2MgO.TiO₂ – MgO.Al₂O₃ ② MgO ③ Mg + Ti ④ Poro

Figura 4.16 – Micrografia e EDS da composição 30 TiO₂ – 70 MgO.

Tabela 4.XVI – Principais resultados obtidos a partir da composição 40 TiO₂ – 60 MgO.

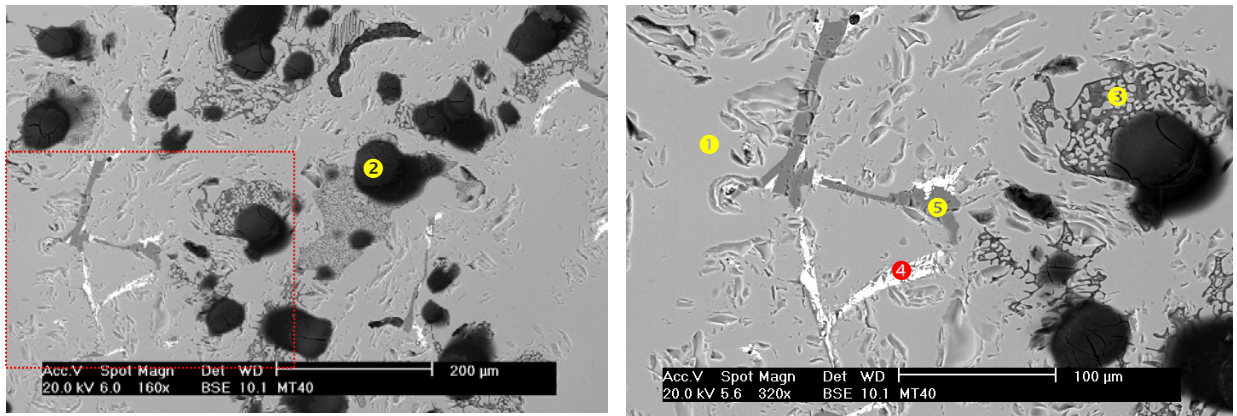
Composição Química (%)						
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
38,1	1,00	0,39	0,97	56,6	0,23	2,71
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X
3,52	1,41	3,59	CT – 3 ss de M ₂ T e MA – 78 MgO – 19		11,1	MgO (+) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+++)

IRCT = 1,68	<p>RE(%)</p> <p>Ciclos de Choque Térmico</p>
-------------	--

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A microestrutura da composição 40 TiO₂ – 60 MgO, apresentada na figura 4.17, mostra uma quantidade considerável da solução sólida formada entre Mg₂TiO₄ e MgAl₂O₄ com a ocorrência de poucos nódulos de magnésia aparentemente não dissolvidos e uma quantidade pequena de periclásio formado no processo de resfriamento. Constata-se também a formação de CaO.TiO₂ não detectado na difratometria de raios X, mas observado na microscopia com análise de EDS. A presença de sílica ao redor de 1,0% na composição química propiciou a formação de uma fase rica em magnésia e sílica, provavelmente forsterita. Esta sílica é oriunda não somente das matérias primas utilizadas no processo de eletrofusão, mas também de algum tipo não identificado de contaminação do meio. Deve-se notar ainda um baixo valor

do índice de resistência ao choque térmico (IRCT) com queda considerável da resistência ao esmagamento (RE) logo após o primeiro ciclo de choque térmico.



- ❶ ss $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ❷ MgO ❸ $\text{Mg} + \text{Ti}$ ❹ $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ❺ $\text{Mg} + \text{Si}$

Figura 4.17 – Micrografia e EDS da composição 40 $\text{TiO}_2 - 60 \text{MgO}$.

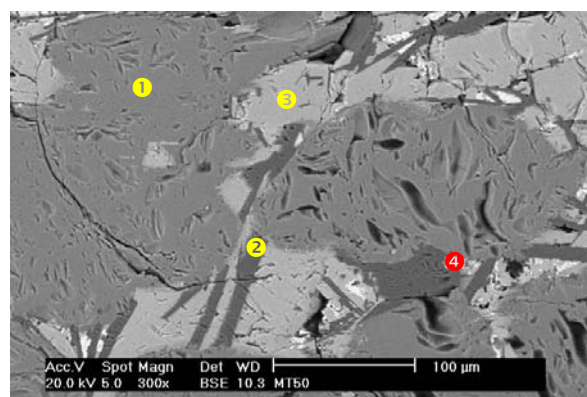
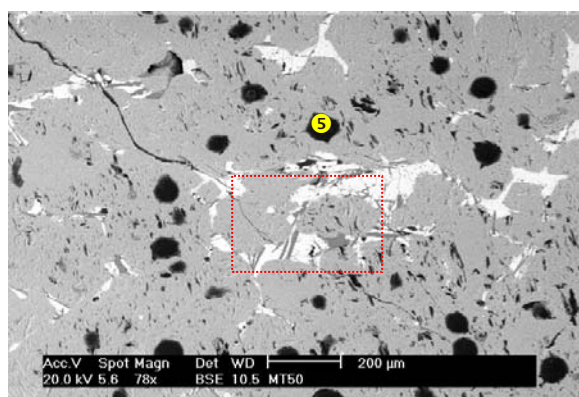
A composição 50 $\text{TiO}_2 - 50 \text{MgO}$ tinha como objetivo a produção de um agregado com $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ como fase única e exclusiva; no entanto, aparecem também nódulos de magnésia não dissolvidos na fase líquida e uma terceira fase com maior teor de titânia, provavelmente $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ não observada na difração de raios X. Os cálculos das quantidade de fases não prevêem a presença do $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ o que corrobora com o fato de parte da magnésia não ter reagido. É interessante observar também que a fase mais rica em titânia encontra-se mais distante da magnésia, sendo que sempre ao redor desta última há o aparecimento da solução sólida de $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. As micrografias da figura 4.18 também mostram a presença de uma pequena quantidade de $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ e de uma fase rica em magnésio e sílica.

Tabela 4.XVII – Principais resultados obtidos a partir da composição 50 TiO₂ – 50 MgO.

Composição Química (%)						
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
46,5	0,90	0,37	1,00	50,5	0,07	0,62
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X
3,61	1,49	3,60	CT – 3 ss de M ₂ T e MA – 92 MgO – 5		10,5	MgO (–) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+++)

IRCT = 2,04	
-------------	--

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (–) Traços
ss – solução sólida



① ss 2MgO.TiO₂ – MgO.Al₂O₃ ② Mg+Si ③ Mg + Ti ④ CaO.TiO₂ ⑤ MgO

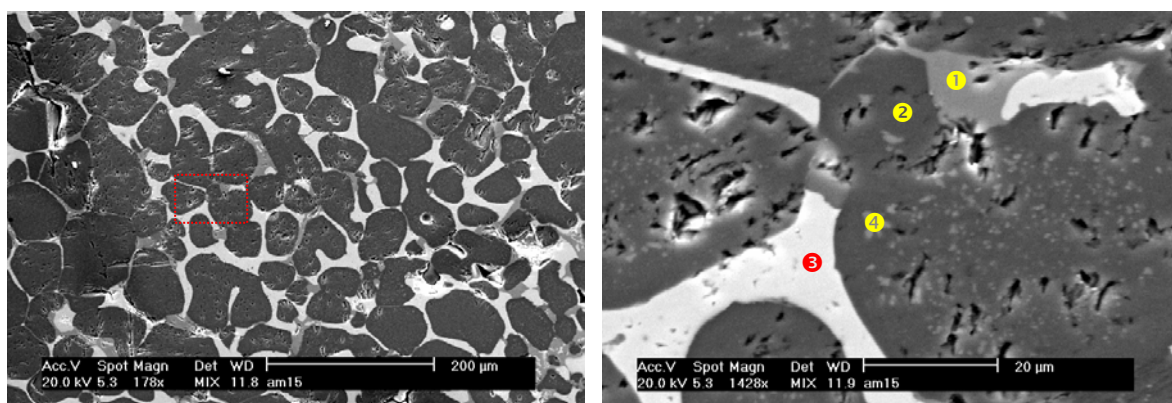
Figura 4.18 – Micrografia e EDS da composição 40 TiO₂ – 60 MgO.

Tabela 4.XVIII – Principais resultados obtidos a partir da composição 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO.

Composição Química (%)						
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
15,7	0,76	0,29	9,93	70,7	0,09	2,53
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X
3,46	4,24	3,64	CT – 24 ss de M ₂ T e MA – 7 MgO – 69		13,3	MgO (+++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+) CaTiO ₃ (++)

IRCT = 2,56	<p>Gráfico de RE (%) vs Ciclos de Choque Térmico. O eixo Y representa RE (%) variando de 20 a 40. O eixo X representa Ciclos de Choque Térmico variando de 0 a 5. Os pontos de dados são: (0, 36,1), (1, 36,5), (2, 24,8), (3, 21,1), (5, 22,0).</p>
-------------	--

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida



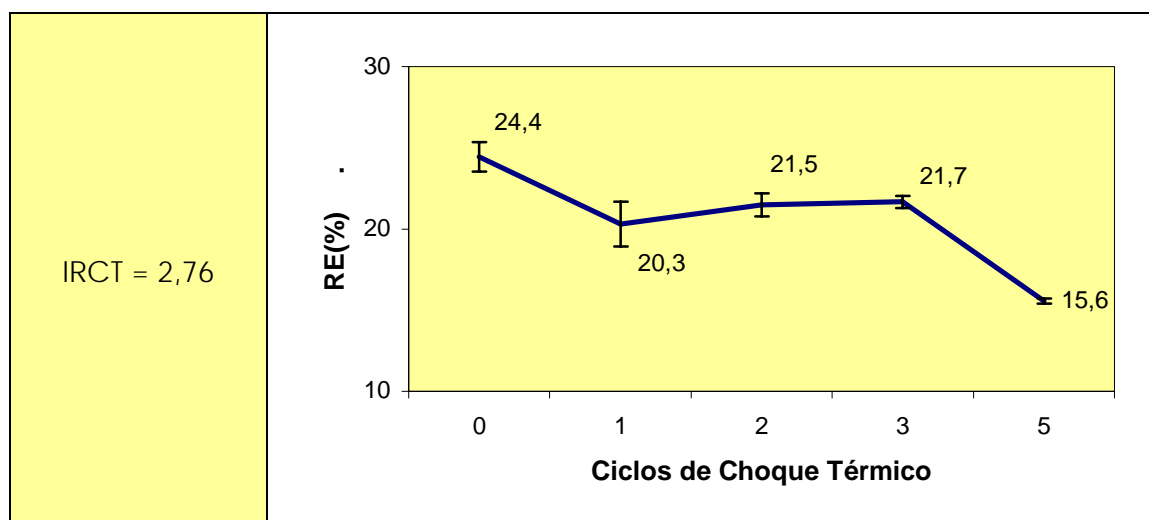
① ss 2MgO.TiO₂ – MgO.Al₂O₃ ② MgO ③ CaO.TiO₂ ④ Ti + Mg

Figura 4.19 – Micrografia e EDS da composição 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO.

Conforme apresentado na figura 4.19, a adição de um terceiro componente no sistema muda sensivelmente sua microestrutura. Aparentemente o processo de fusão torna-se mais facilitado, não observando a presença dos nódulos de magnésia não fundidos. A precipitação de espinélio na forma $\text{MgO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ continua ocorrendo, mas visualmente em menor quantidade quando comparado com a composição 10 TiO_2 – 10 MgO . Nota-se também uma grande coerência entre as fases presentes sem a ocorrência considerável de trincas ou falhas na microestrutura. Tal fato acabou conferindo uma excelente resistência ao esmagamento (RE) (superior a 30%) que permanece mesmo após o primeiro ciclo de choque térmico. Além disso, o valor calculado do coeficiente de expansão térmica do agregado encontra-se próximo ao valor da magnésia ($13,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) o que pode ser interessante para utilização em tijolos magnesianos para a zona de queima de fornos de cimento.

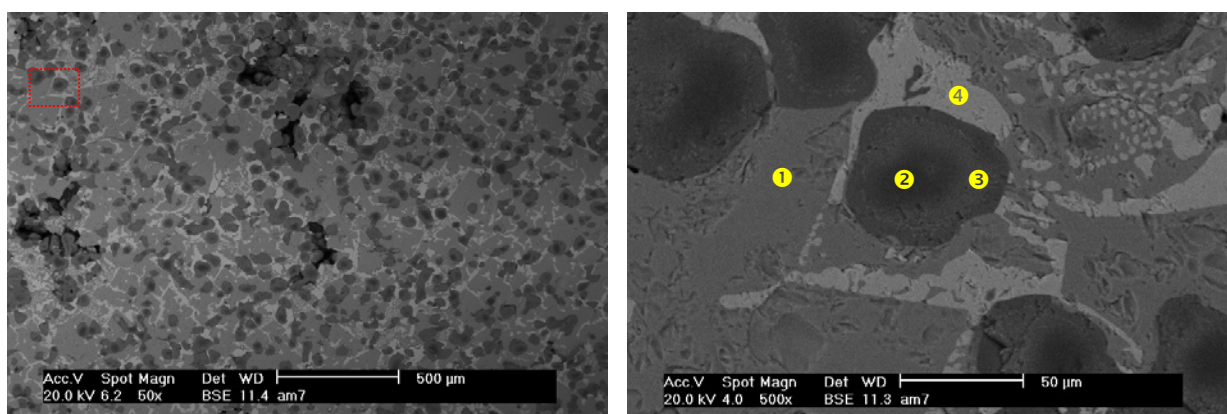
Tabela 4.XIX – Principais resultados obtidos a partir da composição 10 CaO – 30 TiO_2 – 60 MgO .

Composição Química (%)						
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3
27,6	0,89	0,32	13,6	50,1	0,17	7,32
D_a (g/cm^3)	Pa (%)	D_r (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X
3,43	3,53	3,65	CT – 33 ss de M_2T e MA – 27 MgO – 40		12,6	MgO (+++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (++) CaTiO ₃ (++)



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

O enriquecimento com cálcio propicia a formação de maiores quantidades de $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ o que pode ser observado na microestrutura da figura 4.20. É importante salientar que não é verificada, mesmo em composições com alto teor de cálcio, a presença de cálcio livre no sistema o que é de grande valia para a utilização destes agregados em refratários para a zona de queima de fornos de cimento. Também na composição 10 CaO – 30 TiO_2 – 60 MgO observa-se a precipitação de espinélio na forma $\text{MgO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, mas em menor quantidade. Ao contrário da microestrutura da composição 10 CaO – 20 TiO_2 – 70 MgO constata-se algumas falhas microestruturais que provavelmente corroboram para diminuir a resistência ao esmagamento (RE) destes agregados.



① ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ② MgO ③ $\text{Mg} + \text{Ti}$ ④ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$

Figura 4.20 – Micrografia e EDS da composição 10 CaO – 30 TiO_2 – 60 MgO .

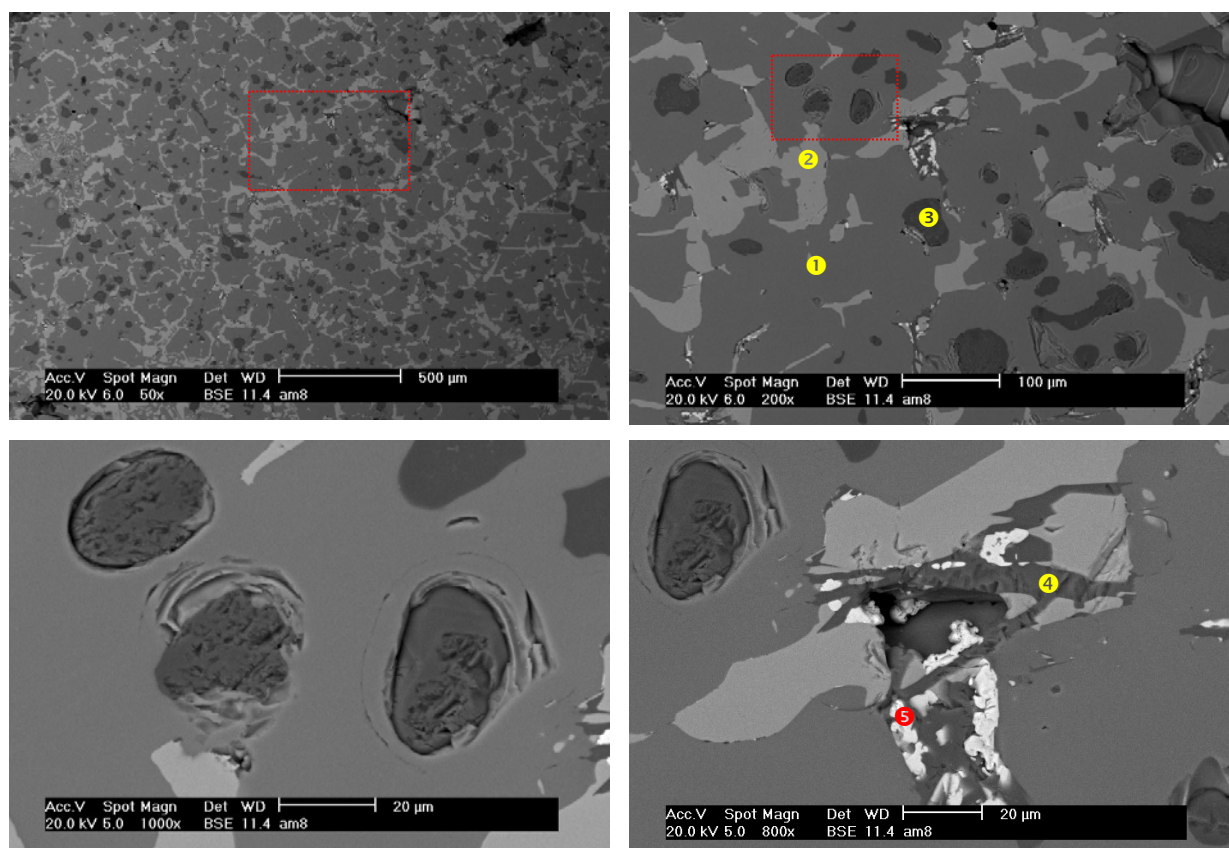
Tabela 4.XX – Principais resultados obtidos a partir da composição 10 CaO – 40 TiO₂ – 50 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
42,1	0,64	0,31	9,30	42,8	0,35	4,50												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X												
3,43	3,53	3,60	CT – 23 ss de M ₂ T e MA – 65 MgO – 12		11,6	MgO (+) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+++) CaTiO ₃ (++)												
IRCT = 2,75			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de Resistência ao Esmagamento (RE) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>19,0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>18,2</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>16,5</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>13,9</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>12,1</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	19,0	1	18,2	2	16,5	3	13,9	5	12,1
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	19,0																	
1	18,2																	
2	16,5																	
3	13,9																	
5	12,1																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

Conforme mostrado na figura 4.21, a composição 10 CaO – 40 TiO₂ – 50 MgO apresenta também microestrutura muito semelhante ao da composição anterior, notando-se um decréscimo significativo na quantidade de periclásio presente. Nesta composição não se observa a precipitação de espinélio na forma MgO.Ti₂O₃ e verifica-se claramente a presença de um campo de tensões ao redor do periclásio, formando trincas concêntricas na solução sólida Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄. Tal fato pode ser responsável pela menor resistência ao esmagamento (RE) desta composição, levando a supor que este campo de tensões é minimizado quando ocorre a precipitação de espinélio do tipo MgO.Ti₂O₃. Entre a solução sólida Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄ e o CaO.TiO₂ não se verifica a formação de campos de tensão em nenhuma das composições devido, provavelmente, à menor diferença entre os coeficientes

de expansão térmica. Nota-se ainda o surgimento de uma fase rica em zirconia, advinda da maior quantidade de rutilo adicionado na fusão, e traços de uma fase rica em sílica e magnésia.

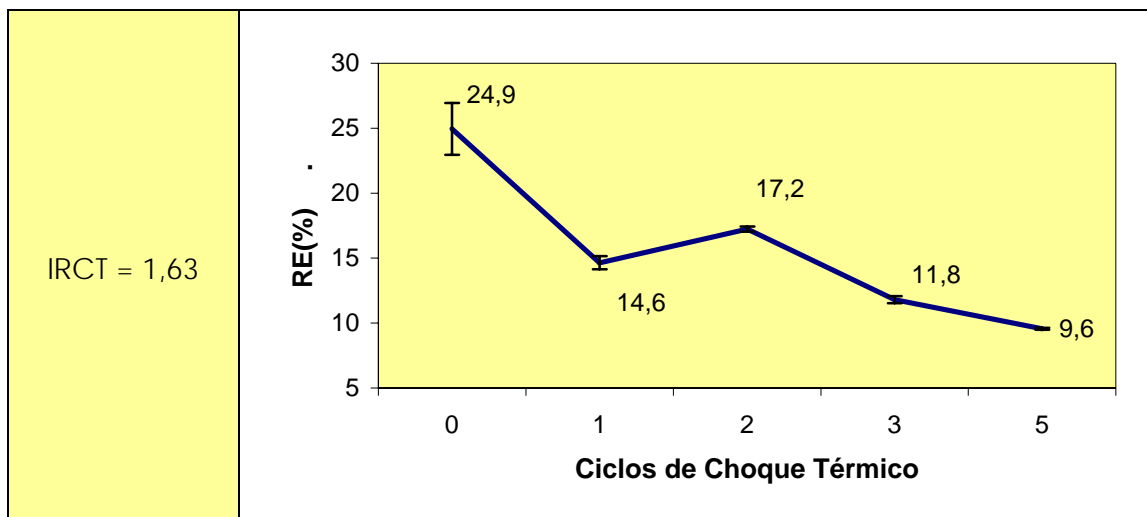


- ① ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ② $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ③ MgO ④ $\text{Mg} + \text{Si}$
 ⑤ $\text{Zr} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Ti}$

Figura 4.21 – Micrografia e EDS da composição 10 CaO – 40 TiO_2 – 50 MgO.

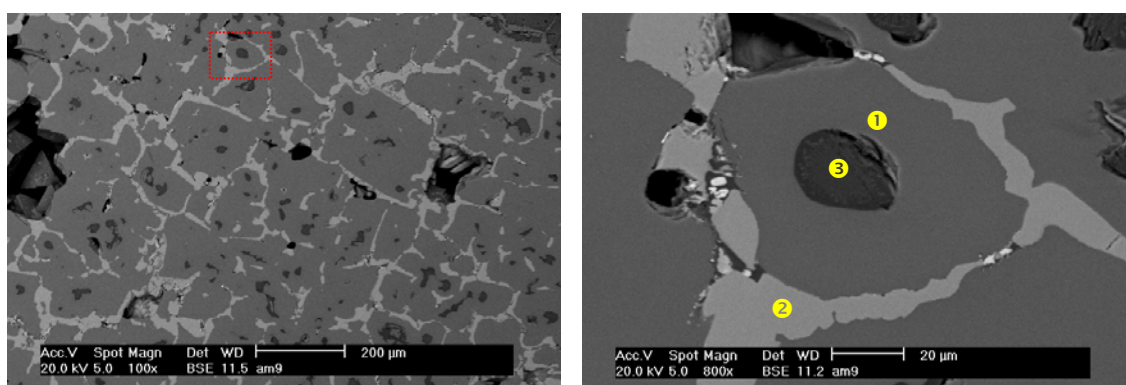
Tabela 4.XXI – Principais resultados obtidos a partir da composição 10 CaO – 50 TiO_2 – 40 MgO.

Composição Química (%)						
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3
43,7	0,80	0,25	9,80	39,8	0,30	5,35
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X
3,51	3,64	3,70	CT – 24 ss de M_2T e MA – 68 MgO – 8		11,4	MgO (+) MgTi_2O_4 e ss de M_2T e MA (+++) CaTiO_3 (++)



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

Na microestrutura da composição 10 CaO – 50 TiO₂ – 40 MgO, mostrada na figura 4.22, observa-se uma menor quantidade de periclásio e inexistência do campo de tensões evidenciado na composição 10 CaO – 40 TiO₂ – 50 MgO, o que pode ser atribuído provavelmente à menor quantidade desta fase ou ao seu tamanho. A resistência ao esmagamento (RE) retorna aos níveis encontrados no agregado de composição 10 CaO – 30 TiO₂ – 60 MgO e o coeficiente de expansão térmica volta ao patamar de $11,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. É importante destacar que todos os agregados apresentados até o momento com adição de cálcia mostram claramente uma estrutura característica de uma reação invariante do tipo peritética.



① ss 2MgO.TiO₂ – MgO.Al₂O₃ ② CaO.TiO₂ ③ MgO

Figura 4.22 – Micrografia e EDS da composição 10 CaO – 50 TiO₂ – 40 MgO.

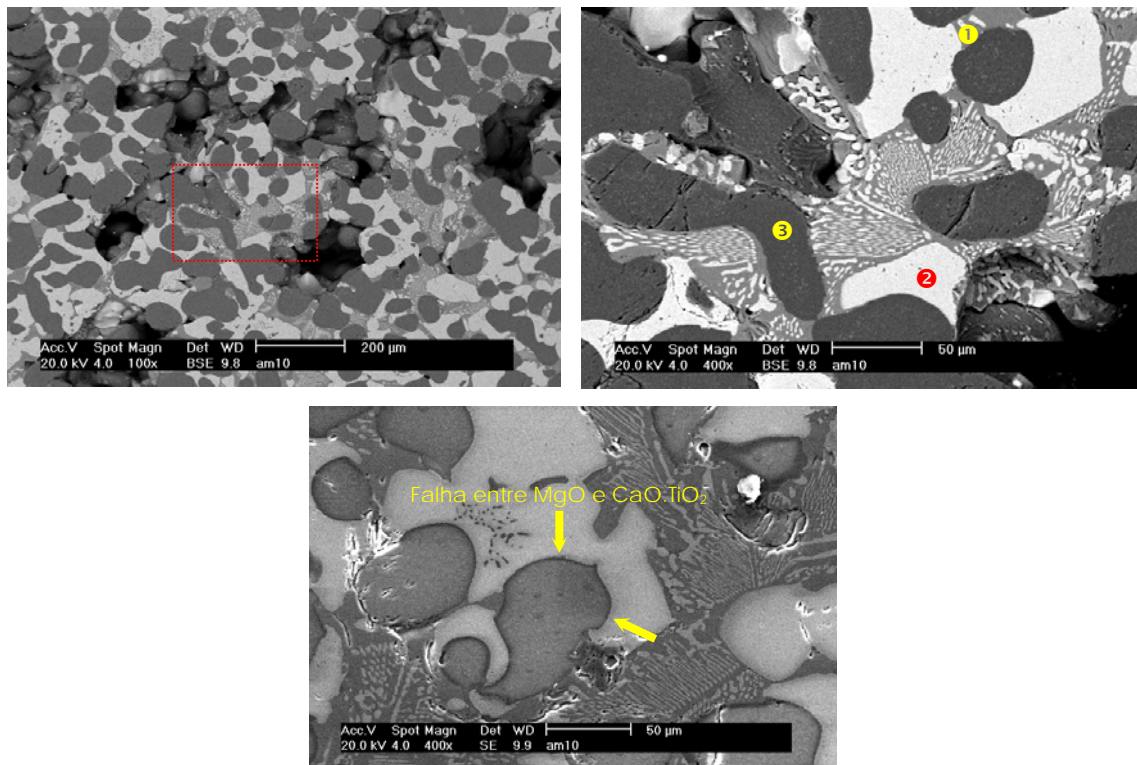
Tabela 4.XXII – Principais resultados obtidos a partir da composição 20 CaO – 30 TiO₂ – 50 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
26,1	0,91	0,26	15,6	53,8	0,35	2,98												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)	α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X													
3,62	3,33	3,68	CT – 38 ss de M ₂ T e MA – 12 MgO – 50	13,3	MgO (+++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+) CaTiO ₃ (++)													
IRCT = 2,15			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de RE (%) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>24,3</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>25,0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>20,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>17,6</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>13,0</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	24,3	1	25,0	2	20,7	3	17,6	5	13,0
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	24,3																	
1	25,0																	
2	20,7																	
3	17,6																	
5	13,0																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

Com a adição de mais cálcia no sistema surge uma estrutura de característica eutética entre a solução sólida de Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄ e o CaO.TiO₂, conforme apresentado na micrografia da figura 4.23. Constata-se também a presença do precipitado de espinélio do tipo MgO.Ti₂O₃ no interior do periclásio, mas em menor quantidade do que observado nas composições anteriores do tipo 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO e 10 TiO₂ – 90 MgO. A maior quantidade de cálcia também muda o caminho de cristalização do sistema; nas micrografias das composições anteriores não se verifica o contato direto entre as fases periclásio e CaO.TiO₂ o que já fica evidente na composição 20 CaO – 30 TiO₂ – 50 MgO. Tal fato tem uma implicação significativa na microestrutura, pois a coerência observada anteriormente entre a solução sólida de Ti₂MgO₄ – MgAl₂O₄ e o CaO.TiO₂ já não é observada entre o periclásio e o CaO.TiO₂, evidenciando falhas entre estas fases. Esta

incoerência pode ser devido à diferença entre volumes específicos das fases no estado líquido e sólido. Se por um lado a estrutura eutética propicia maior resistência ao esmagamento (RE), o que fica evidenciado nas próximas composições, a incoerência entre periclásio e CaO.TiO_2 tende a piorar esta propriedade.



① ss $2\text{MgO.TiO}_2 - \text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ ② CaO.TiO_2 ③ $\text{Mg} + \text{Ti}$

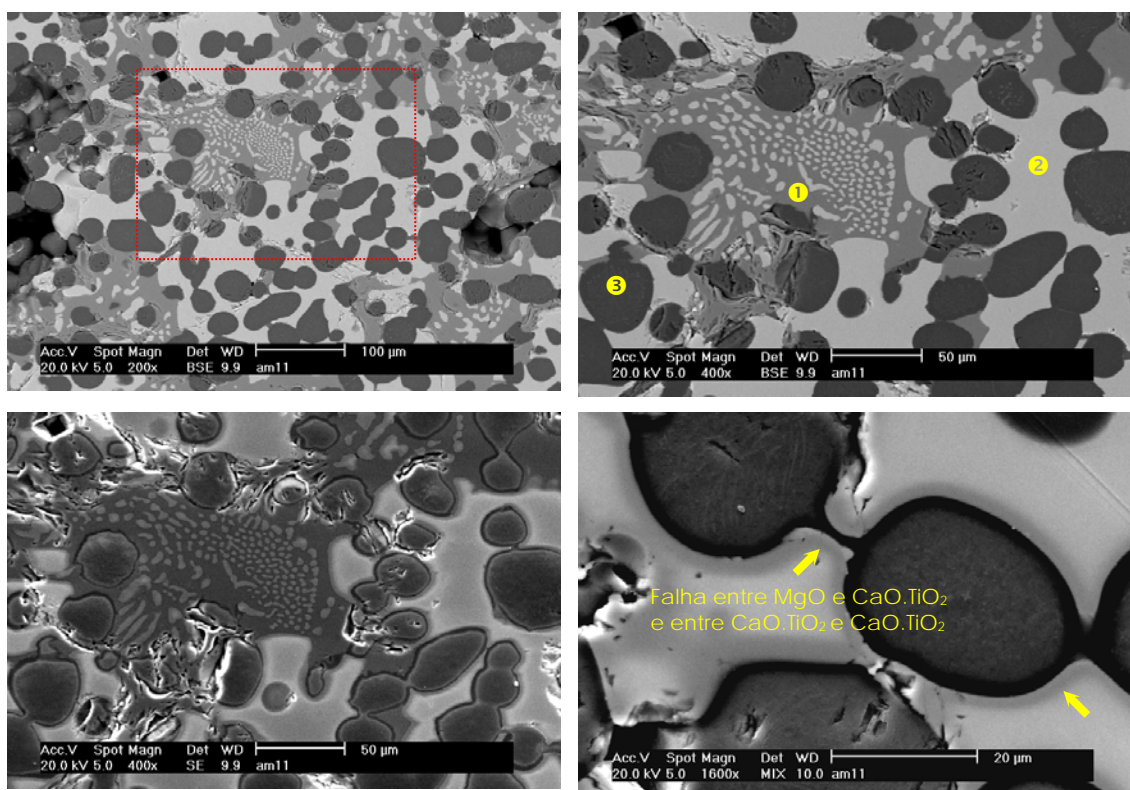
Figura 4.23 – Micrografia e EDS da composição 20 CaO – 30 TiO_2 – 50 MgO .

Tabela 4.XXIII – Principais resultados obtidos a partir da composição 20 CaO – 40 TiO₂ – 40 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
36,3	0,85	0,36	20,2	39,0	0,25	3,04												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X												
3,49	5,25	3,72	CT – 50 ss de M ₂ T e MA – 20 MgO – 30		13,2	MgO (++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (++) CaTiO ₃ (+++)												
IRCT = 1,94			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de RE(%) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE(%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>20,6</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>17,1</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>12,3</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>9,5</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>10,0</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE(%)	0	20,6	1	17,1	2	12,3	3	9,5	5	10,0
Ciclos de Choque Térmico	RE(%)																	
0	20,6																	
1	17,1																	
2	12,3																	
3	9,5																	
5	10,0																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A microestrutura da composição 20 CaO – 40 TiO₂ – 40 MgO mostrada na figura 4.24 é bastante interessante. Nota-se claramente a incoerência entre as fases MgO e CaO.TiO₂ e até mesmo pontos onde parece que a fase líquida de CaO.TiO₂ não chegou a preencher, evidenciando um fenômeno muito conhecido na metalurgia denominado rechupe, decorrente da diminuição de volume quando a fase passa do estado líquido para o sólido. Tal fato é prejudicial ao agregado, ocasionando aumento de porosidade e queda na resistência ao esmagamento.

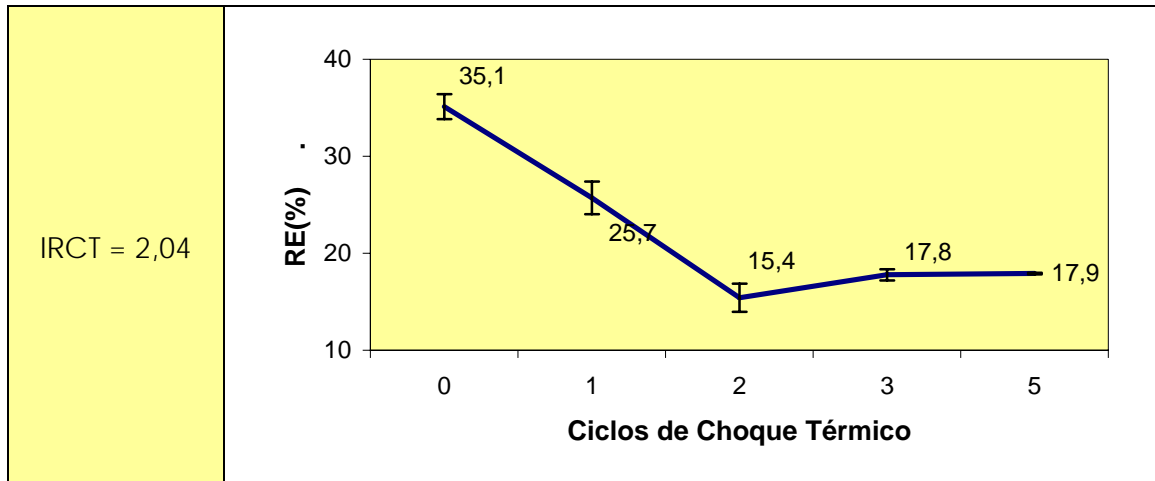


① ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ② $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ③ MgO

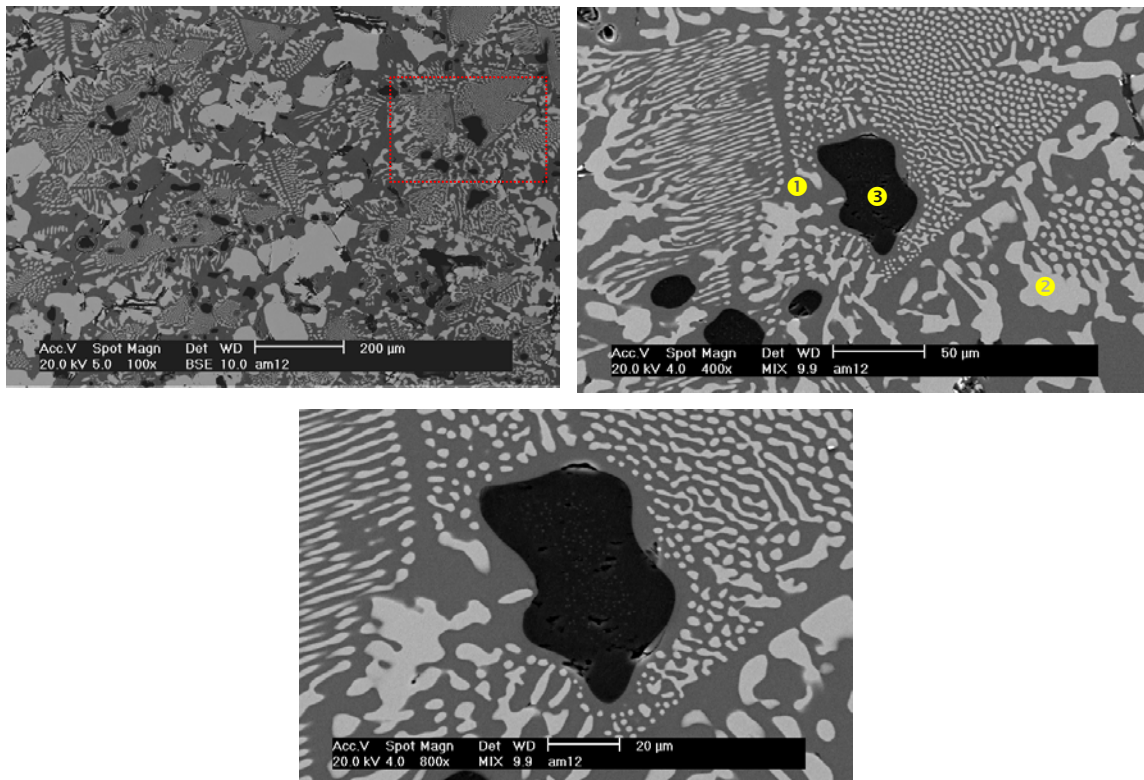
Figura 4.24 – Micrografia e EDS da composição 20 CaO – 40 TiO_2 – 40 MgO.

Tabela 4.XXIV – Principais resultados obtidos a partir da composição 20 CaO – 50 TiO_2 – 30 MgO.

Composição Química (%)						
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3
45,3	0,87	0,37	15,9	34,9	0,23	2,43
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X
3,61	2,74	3,74	CT – 39 ss de M_2T e MA – 50 MgO – 11		12,3	MgO (+) MgTi_2O_4 e ss de M_2T e MA (+++) CaTiO_3 (+++)



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida



❶ ss $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ❷ $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ❸ MgO

Figura 4.25 – Micrografia e EDS da composição 20 CaO – 50 TiO_2 – 30 MgO.

A composição 20 CaO – 50 TiO_2 – 30 MgO, mostrada na micrografia da figura 4.25, apresenta resultado de resistência ao esmagamento (RE) extremamente elevado devido à presença de grande quantidade de eutético formado entre $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ e a solução sólida de $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$. A

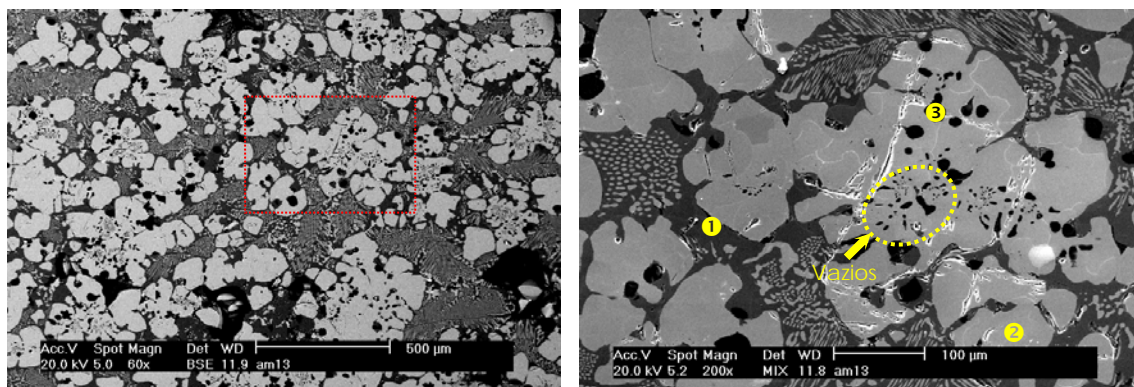
quantidade de periclásio na composição é pequena e pouco prejudica a propriedade mecânica da composição.

Tabela 4.XXV – Principais resultados obtidos a partir da composição 30 CaO – 50 TiO₂ – 20 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
47,8	0,89	0,40	25,2	21,9	0,30	3,51												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X												
3,69	4,42	3,88	CT – 62 ss de M ₂ T e MA – 29 MgO – 9		12,9	MgO (+) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (++) CaTiO ₃ (+++)												
IRCT = 1,46			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de Resistência ao Esmagamento (RE) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>40,1</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>23,1</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>16,4</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>14,6</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>12,6</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	40,1	1	23,1	2	16,4	3	14,6	5	12,6
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	40,1																	
1	23,1																	
2	16,4																	
3	14,6																	
5	12,6																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A composição 30 CaO – 50 TiO₂ – 20 MgO, cuja micrografia é apresentada na figura 4.26, apresenta também grande quantidade de estrutura eutética o que propicia a alta resistência ao esmagamento (RE) do agregado. A fase CaO.TiO₂ aparece bem desenvolvida e apresenta dois fatos interessantes: regiões de contorno que parecem estar delineando o domínio de grão e vazios no centro da estrutura decorrente da diferença de volume da fase líquida e sólida.



① ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ② $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ③ MgO

Figura 4.26 – Micrografia e EDS da composição 30 CaO – 50 TiO_2 – 20 MgO.

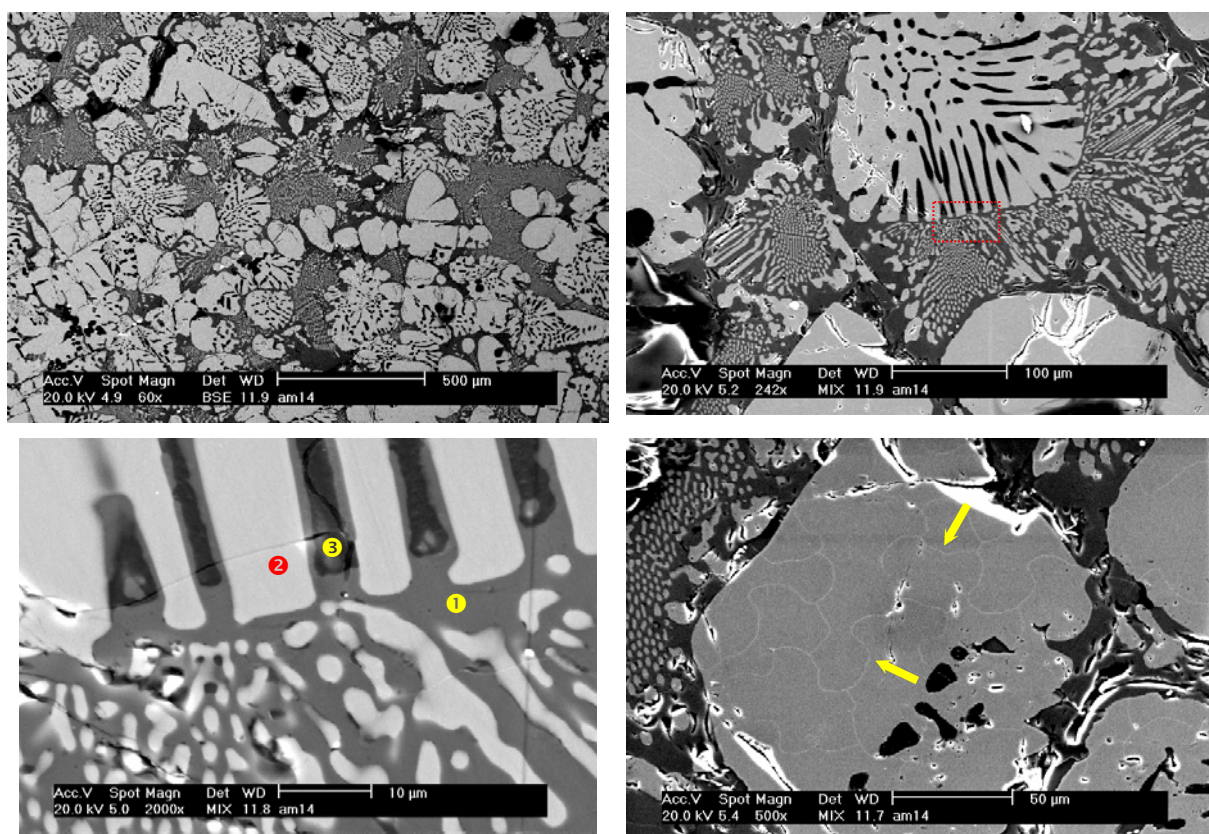
Tabela 4.XXVI – Principais resultados obtidos a partir da composição 35 CaO – 55 TiO_2 – 10 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3												
45,6	0,91	0,25	33,0	14,7	0,14	5,40												
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X												
3,91	1,04	3,91	CT – 80 MA – 8 MgO – 12		13,4	MgO (+) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+) CaTiO ₃ (+++)												
IRCT = 1,83		<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de RE (%) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>43,1</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>28,1</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>22,4</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>20,9</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>19,5</td> </tr> </tbody> </table>					Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	43,1	1	28,1	2	22,4	3	20,9	5	19,5
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	43,1																	
1	28,1																	
2	22,4																	
3	20,9																	
5	19,5																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A composição 35 CaO – 55 TiO_2 – 10 MgO é a de maior conteúdo de cálcia e mesmo apresentando 33 % deste óxido não foi verificada, nem por

raios X e nem por micrografia (vide figura 4.27), a ocorrência de cálcia livre no sistema. Existe também uma grande quantidade de estrutura eutética e a presença da fase CaO.TiO_2 bem desenvolvida. O periclásio apresenta-se na forma de intrusões no interior da fase CaO.TiO_2 e novamente constata-se a presença de domínios no interior do CaO.TiO_2 , aparentemente contornos de grão. O cálculo da composição de fases mostra também que toda titânia é utilizada para a formação da peroviskita, não existindo a formação de Mg_2TiO_4 ; no entanto, a análise por EDS confirma a presença desta fase na estrutura eutética formada. Apesar da composição apresentar excelente resistência ao esmagamento (RE) e valor de coeficiente de expansão bastante adequado para utilização em refratários magnesianos para a zona de queima de fornos de cimento; é uma das que mostra menor índice de resistência ao dano por choque térmico (IRCT).



① $\text{ss } 2\text{MgO.TiO}_2 - \text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ ② CaO.TiO_2 ③ MgO

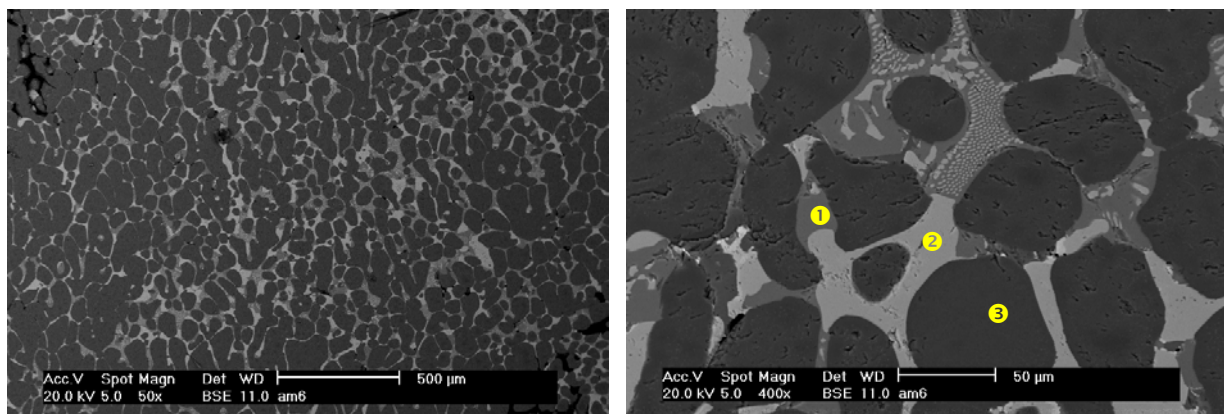
Figura 4.27 – Micrografia e EDS da composição 35 CaO – 55 TiO₂ – 10 MgO.

Tabela 4.XXVII – Principais resultados obtidos a partir da composição 8 CaO – 12 TiO₂ – 80 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃												
10,4	0,82	0,33	8,47	74,1	0,07	5,83												
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Raios X												
3,42	3,74	3,64	CT – 21 MA – 8 MgO – 71		13,1	MgO (+++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (--) CaTiO ₃ (++)												
IRCT = 3,91			<table border="1"> <caption>Dados do Gráfico de Resistência ao Esmagamento (RE)</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>26,2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>25,6</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>25,2</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>19,9</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>19,5</td> </tr> </tbody> </table>				Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	26,2	1	25,6	2	25,2	3	19,9	5	19,5
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	26,2																	
1	25,6																	
2	25,2																	
3	19,9																	
5	19,5																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

A composição 8 CaO – 12 TiO₂ – 80 MgO também é outra que pelo cálculo de fases consome toda a titânia para a formação de CaO.TiO₂. No entanto, a micrografia com EDS da figura 4.28 evidencia a presença de pequena quantidade de 2MgO.TiO₂ na microestrutura. As características desta composição em muito se assemelham ao da composição 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO, apresentando as seguintes diferenciações: alto índice de resistência ao choque térmico (IRCT), menor resistência ao esmagamento, menor quantidade da fase 2MgO.TiO₂ e maior quantidade da fase MgO.Al₂O₃, devido à maior quantidade de alumina.



① ss $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ② $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ③ MgO

Figura 4.28 – Micrografia e EDS da composição 8 CaO – 12 TiO_2 – 80 MgO.

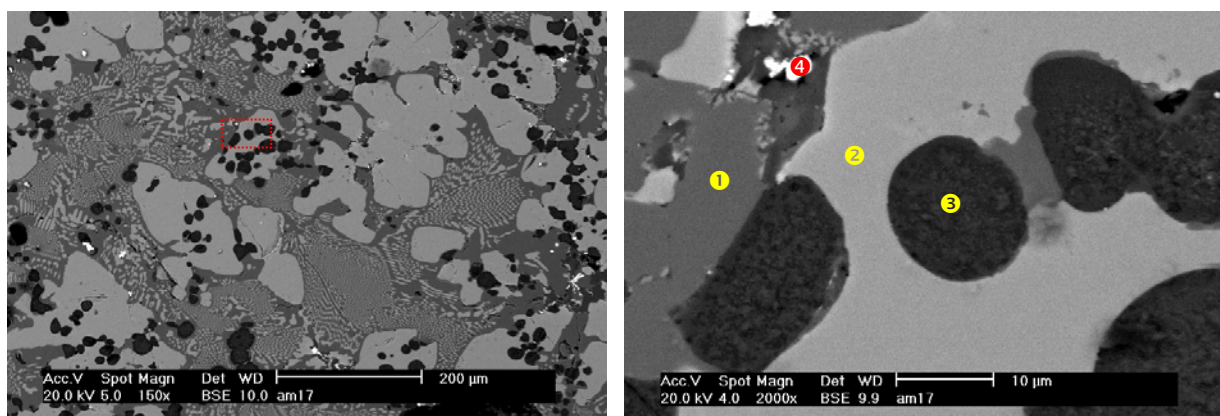
Tabela 4.XXVIII – Principais resultados obtidos a partir da composição 28 CaO – 42 TiO_2 – 30 MgO.

Composição Química (%)																		
TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Al_2O_3												
31,5	1,11	0,41	23,1	36,3	0,08	7,50												
Da (g/cm^3)	Pa (%)	Dr (g/cm^3)	Composição de fases (%)		α ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Raios X												
3,53	5,88	3,80	CT – 56 MA – 11 MgO – 33		13,1	MgO (++) MgTi ₂ O ₄ e ss de M ₂ T e MA (+) CaTiO ₃ (+++)												
IRCT = 1,78		<table border="1"> <caption>Data for RE (%) vs Ciclos de Choque Térmico</caption> <thead> <tr> <th>Ciclos de Choque Térmico</th> <th>RE (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>25,9</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>19,5</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>16,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>14,5</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>11,4</td> </tr> </tbody> </table>					Ciclos de Choque Térmico	RE (%)	0	25,9	1	19,5	2	16,8	3	14,5	5	11,4
Ciclos de Choque Térmico	RE (%)																	
0	25,9																	
1	19,5																	
2	16,8																	
3	14,5																	
5	11,4																	

(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida

O cálculo da quantidade de fases da composição 28 CaO – 42 TiO_2 – 30 MgO também mostra o consumo de toda a titânia para a formação do

CaO.TiO₂. A microscopia associada a EDS mostrou, no entanto, pequena quantidade da fase Mg₂TiO₄ que forma solução sólida com o espinélio de MgAl₂O₄ e estrutura eutética com o CaO.TiO₂, conforme evidenciado na figura 4.29. Foi também observado contaminações de ferro de origem desconhecida.

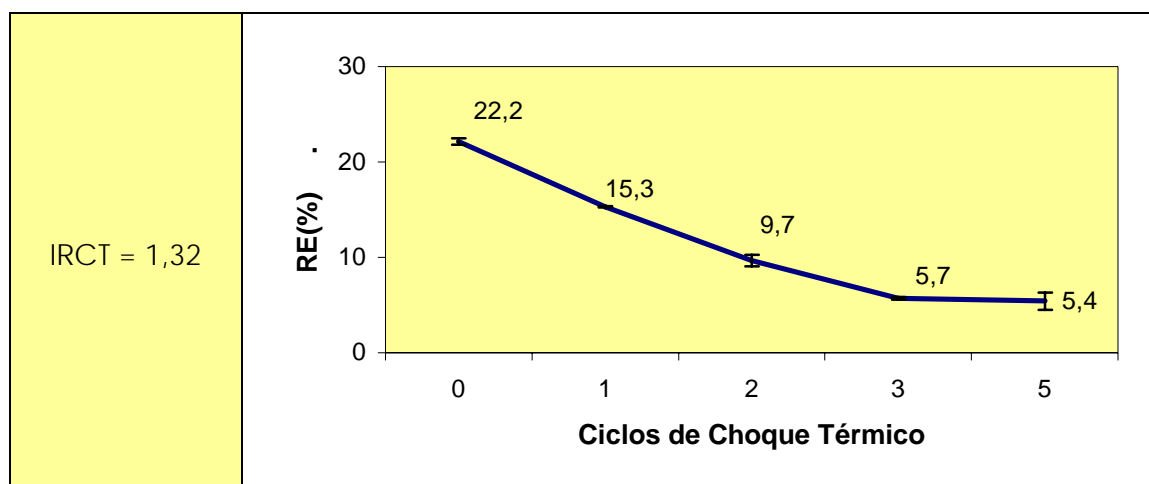


① ss 2MgO.TiO₂ – MgO.Al₂O₃ ② CaO.TiO₂ ③ MgO ④ Fe

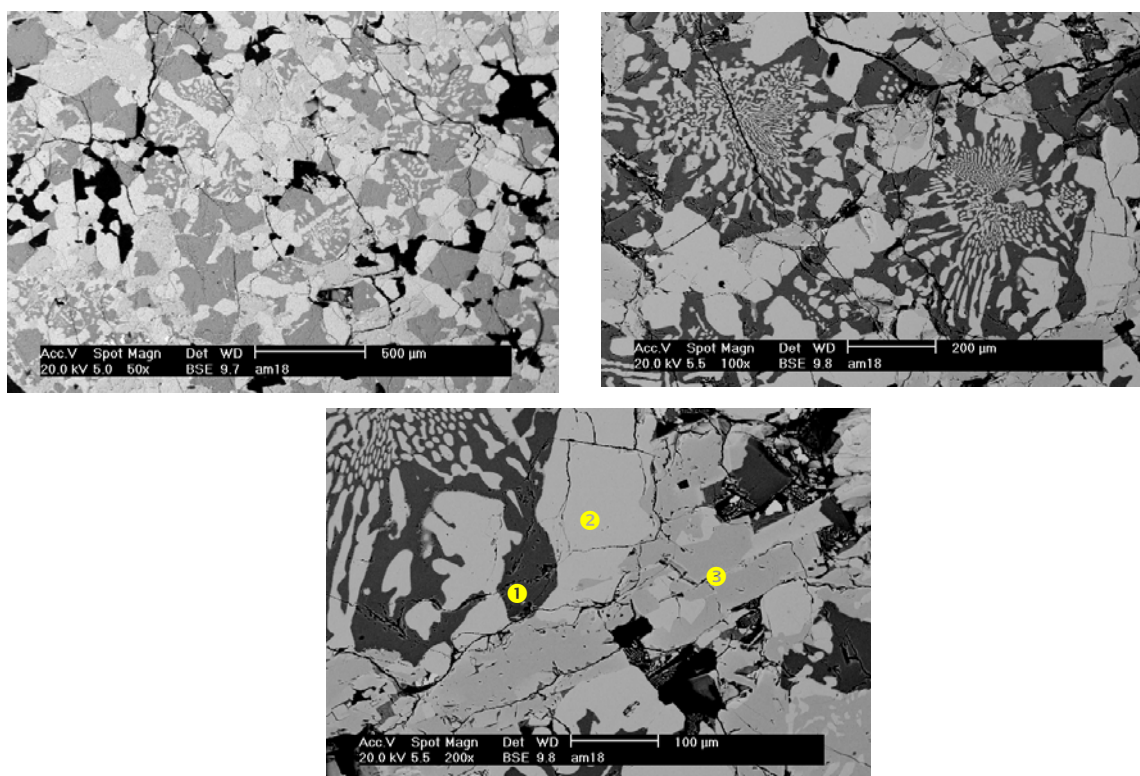
Figura 4.29 – Micrografia e EDS da composição 28 CaO – 42 TiO₂ – 30 MgO.

Tabela 4.XXIX – Principais resultados obtidos a partir da composição 22 CaO – 55 TiO₂ – 23 MgO.

Composição Química (%)						
TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
55,8	0,68	0,80	21,4	18,9	0,07	2,35
Da (g/cm ³)	Pa (%)	Dr (g/cm ³)	Composição de fases (%)		Raios X	
3,66	3,81	3,82	CT – 50 MT – 11 ss de M ₂ T e MA–39		MgTiO ₃ (+) ss de M ₂ T e MA (+++) CaTiO ₃ (+++)	



(+++) Alta intensidade (++) Média intensidade (+) Baixa intensidade (--) Traços
ss – solução sólida



❶ ss $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ❷ $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ❸ $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$

Figura 4.30 – Microestrutura da composição 22 CaO – 55 TiO_2 – 23 MgO.

A composição 22 CaO – 55 TiO_2 – 23 MgO foi a única que acabou não pertencendo ao triângulo de compatibilidade formado pelas fases MgO – $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ – $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$, ocorrendo a formação de uma pequena quantidade de MgTiO_3 . Esta composição foi uma das que apresentou pior valor de resistência ao esmagamento (RE) e resistência ao choque térmico (IRCT). Foi

também impossível calcular o coeficiente de expansão térmica da composição, devido a falta de parâmetros da fase $MgTiO_3$. A micrografia da figura 4.30 mostra o aspecto geral da composição 22 CaO – 55 TiO_2 – 23 MgO onde pode-se observar uma grande quantidade de trincas no agregado.

4.2.1. Seleção de Agregados

A avaliação detalhada dos resultados obtidos para cada um dos agregados eletrofundidos processados neste trabalho permite determinar as características principais e os limites dentro dos quais o agregado pode ser empregado para a confecção dos tijolos refratários para a zona de queima de fornos de cimento, são eles:

- 1) Porosidade aparente – valores inferiores a 4,5 % propiciam agregados adequados para aplicações refratárias, tendo em vista que a maioria dos agregados eletrofundidos como óxido de alumínio marrom e espinélio de magnésia-alumina apresentam porosidade na faixa de 3,5 a 4,5%.
- 2) Resistência ao esmagamento – para serem considerados adequados para a produção dos tijolos refratários para a zona de queima de fornos de cimento os agregados deveriam apresentar valores superiores a 25%. A título de comparação seguem abaixo resultados de outros agregados obtidos por processo de eletrofusão:
 - ✓ Espinélio de magnésia-alumina – 21,4%
 - ✓ Óxido de alumínio branco – 27,6%
 - ✓ Mulita – 16,4%
 - ✓ Mulita-zircônia – 28,8%
- 3) Índice de resistência ao choque térmico – para a utilização nos tijolos refratários optou-se por agregados que apresentassem um IRCT superior a 2,5. A título de comparação seguem os valores de IRCT de alguns agregados eletrofundidos:

- ✓ Espinélio de magnésia-alumina – 1,6
- ✓ Óxido de alumínio branco – 1,3
- ✓ Mulita – 1,5
- ✓ Mulita-zircônia – 3,5

- 4) Coeficiente de expansão térmica – como os agregados eletrofundidos seriam usados em uma formulação predominantemente magnesiana, optou-se por composições que viessem a apresentar um coeficiente entre $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Desta forma, a influência do agregado na formulação refratária torna-se mais pronunciada, pois ocorreriam menos falhas na interface matriz-agregado.

A tabela 4.XXX mostra as composições selecionadas para a produção dos tijolos refratários para a zona de queima dos fornos de cimento com base nos parâmetros de classificação apresentados anteriormente.

Todas as características químicas e mineralógicas não foram consideradas limitantes na escolha dos agregados, tendo em vista a avaliação termodinâmica realizada previamente.

A propriedade massa específica real e indiretamente densidade de massa aparente foi a única que veio a apresentar correlação ($R^2 = 0,90$), mostrando-se diretamente proporcional à quantidade de fase $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, conforme apresentado no gráfico da figura 4.31. Desta forma, estas características não foram consideradas como limitantes, pois estariam também relacionadas a uma característica mineralógica.

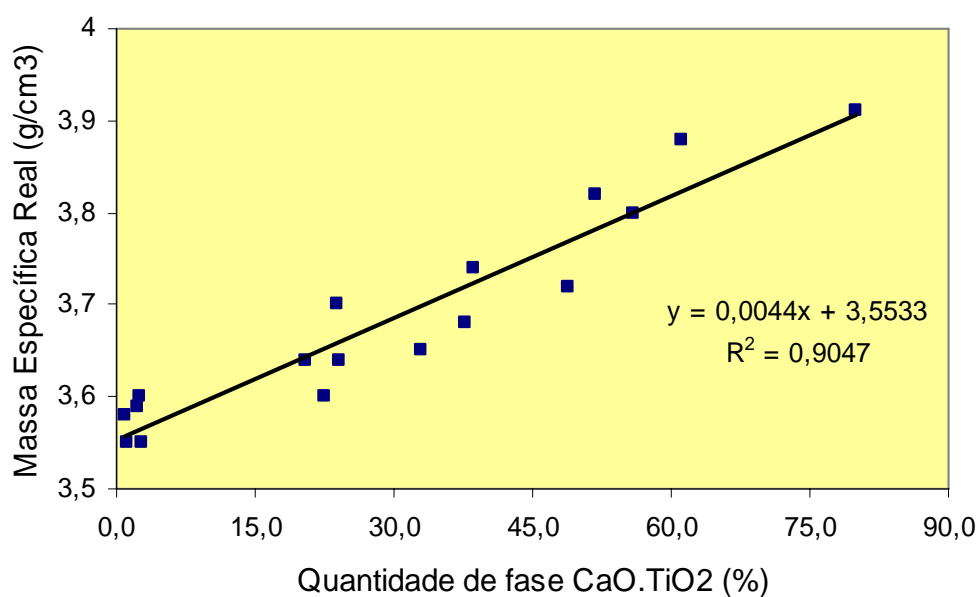


Figura 4.31 – Correlação entre a massa específica real dos agregados e a quantidade de fase CaO.TiO₂ calculada.

Um outro fator limitante, mas que não muda o resultado final apresentado na tabela 4.XXX, seria considerar todas as composições que apresentassem apenas produtos eletrofundidos na composição. Isto excluiria algumas das composições eletrofundidas obtidas.

Além das composições 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO e 8 CaO – 12 TiO₂ – 80 MgO, foi escolhida a composição 22 CaO – 55 TiO₂ – 23 MgO por apresentar resultado geral bastante ruim. O intuito foi verificar o quão deletéria seria a influência deste agregado nas propriedades gerais do refratário.

Tabela 4.XXX – Composições selecionadas para a produção dos tijolos refratários para a zona de queima dos fornos de cimento.

Composição	Pa ≤ 4,5%	RE ≥ 25%	IRCT ≥ 2,5	$13,0 \leq \alpha (x10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \leq 14,0$	Agregados selecionados para a produção dos tijolos refratários
10 TiO ₂ – 90 MgO	X	X	X		Não
20 TiO ₂ – 80 MgO	X	X			Não
30 TiO ₂ – 70 MgO	X				Não
40 TiO ₂ – 60 MgO	X	X			Não
50 TiO ₂ – 50 MgO	X				Não
10 CaO – 20 TiO ₂ – 70 MgO	X	X	X	X	Sim
10 CaO – 30 TiO ₂ – 60 MgO	X		X		Não
10 CaO – 40 TiO ₂ – 50 MgO	X		X		Não
10 CaO – 50 TiO ₂ – 40 MgO	X				Não
20 CaO – 30 TiO ₂ – 50 MgO	X			X	Não
20 CaO – 40 TiO ₂ – 40 MgO				X	Não
20 CaO – 50 TiO ₂ – 30 MgO	X	X			Não
30 CaO – 50 TiO ₂ – 20 MgO	X	X			Não
35 CaO – 55 TiO ₂ – 10 MgO	X	X		X	Não
8 CaO – 12 TiO ₂ – 80 MgO	X	X	X	X	Sim
28 CaO – 42 TiO ₂ – 30 MgO		X		X	Não
22 CaO – 55 TiO ₂ – 23 MgO	X			Não calculado	Não

4.3. Avaliação de Refratários para a Zona de Queima de Fornos de Cimento

Os agregados classificados e de composições 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO, 22 CaO – 55 TiO₂ – 23 MgO e 8 CaO – 12 TiO₂ – 80 MgO geraram respectivamente as formulações refratárias MTC-1, MTC-2 e MTC-3. Para a realização de ensaios comparativos foi escolhida também uma formulação refratária padrão de magnésia-espinélio denominada nesta etapa como MA.

A tabela 4.XXXI apresenta os resultados de composição química, porosidade aparente (Pa), massa específica aparente (Mea), massa específica aparente da parte sólida (Meas), massa específica real (Dr), absorção de água (Abs), porosidade total (Pt), resistência à flexão a 4 pontos, módulo elástico e coeficiente de expansão térmica dos refratários MA, MTC-1, MTC-2 e MTC-3.

Tabela 4.XXXI – Resultados de composição química, Pa, Mea, Meas, Dr, Abs, Pt, resistência à flexão a 4 pontos, módulo elástico e coeficiente de expansão térmica (α) dos refratários MA, MTC-1, MTC-2 e MTC-3.

	Refratário MA	Refratário MTC-1	Refratário MTC-2	Refratário MTC-3
MgO	88,2	92,3	85,8	92,3
Al ₂ O ₃	9,12	0,73	1,05	1,68
CaO	0,85	2,31	3,26	2,40
TiO ₂	0,04	2,93	8,03	1,62
Fe ₂ O ₃	0,65	0,63	0,63	0,64
SiO ₂	0,72	0,70	0,83	0,81
Na ₂ O	0,41	0,39	0,38	0,54
K ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,01
Abs (%)	6,1 ± 0,5	5,1 ± 0,4	4,1 ± 0,2	5,0 ± 0,1
Pa (%)	17 ± 1	14 ± 2	12 ± 1	15 ± 1
Mea (g/cm ³)	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,2	3,00 ± 0,01
Meas (g/cm ³)	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,3	3,54 ± 0,03
Dr (g/cm ³)	3,57 ± 0,01	3,64 ± 0,01	3,69 ± 0,01	3,66 ± 0,01
Pt (%)	18,8	17,6	15,9	18,0
Resistência à Flexão a 4 pontos (MPa)	7,1 ± 0,6	13,6 ± 0,5	11 ± 1	19 ± 2
Módulo Elástico (GPa)	35,4	128,3	94,1	118,9
α (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)				
T _{amb} – 800°C	12,5	13,2	12,9	13,3
800°C – 1200°C	14,4	15,8	14,2	15,0

Pelos resultados da tabela XXXI observa-se que todos os refratários apresentaram teores de impurezas Fe_2O_3 , SiO_2 , Na_2O e K_2O equivalentes, assim como os valores de M_{ea} e M_{eas} . No que diz respeito à massa específica real, observa-se um aumento à medida que a quantidade de fase CaO.TiO_2 eleva-se nos agregados. As formulações MTC-1 e MTC-3 apresentam quantidade calculada de fase CaO.TiO_2 de 24% e 21% respectivamente e por isso mostraram valores de massa específica real muito próximas entre si. Já a formulação refratária MTC-2 apresenta 50% de fase CaO.TiO_2 e conseqüentemente o mais alto valor de massa específica real.

As porosidades aparente e total dos refratários MTC-1, MTC-2 e MTC-3 apresentam-se inferiores ao do refratário padrão o que certamente contribui com os maiores valores de resistência à flexão a 4 pontos e de módulo elástico dos tijolos destas composições.

Os valores de coeficiente de expansão térmica encontram-se divididos para duas faixas de temperatura distintas: da temperatura ambiente até 800°C e de 800°C até 1200°C . Em todas as formulações foi constatada uma ligeira alteração da inclinação das curvas de coeficiente de expansão a 800°C devido, provavelmente, a uma continuidade da reação de formação de espinélio *in-situ*, tendo em vista a presença de magnésia e alumina livre na matriz dos tijolos avaliados. De qualquer forma, os resultados obtidos para os coeficientes de expansão estão de acordo com as previsões para cada uma das formulações refratárias estudadas. Na MA estão presentes MgO com coeficiente de $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e espinélio com coeficiente de $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; isto gerou um refratário com coeficiente de expansão de $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Os agregados utilizados na formulação MTC-1 e MTC-3 apresentaram coeficientes de $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente, bastante próximos ao do MgO ; isto gerou refratários com coeficientes de expansão próximos de $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Apesar de não ter sido avaliado, por razões já discutidas anteriormente, acredita-se que o agregado utilizado na preparação da formulação MTC-2 possua um coeficiente de expansão inferior a $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, pois apresentou 39% de uma solução sólida de $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ com coeficiente de expansão ao redor de $10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Desta forma, o coeficiente de expansão previsto para o refratário MTC-2 deveria realmente

estar localizado na faixa intermediária entre a formulação MA e as formulações MTC-1/MTC-3.

Os valores de coeficiente de expansão dos agregados também ajudam a explicar os maiores valores observados de resistência à flexão a 4 pontos e módulo elástico das formulações MTC-1, 2 e 3. Valores de coeficiente de expansão do agregado próximos ao da magnésia ($13,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) propiciam menos vazios internos, contribuindo para a melhoria da resistência e módulo elástico. Quanto mais distante da magnésia for o valor de coeficiente de expansão, menores serão os valores de resistência e módulo elástico, fato observado nas formulações MA e MTC-2.

A fotografia da figura 4.32 mostra o aspecto geral das peças refratárias após ataque por SO_x em atmosfera redutora. Visualmente a formulação MA parece ser a menos atacada, mas os resultados da variação de composição química ao longo do corpo de prova não mostram isso. A figura 4.33 apresenta a variação dos valores de K_2O ao longo dos corpos de prova. Verifica-se que os refratários de formulação MA, MTC-1 e MTC-3 apresentam comportamentos semelhantes. A penetração ocorre até cerca de 60 mm do fundo do cadinho e depois reduz sensivelmente. O refratário de formulação MTC-2, por sua vez, apresenta forte penetração de K_2O , com ocorrência deste óxido até 75 mm do fundo do cadinho.

As figuras 4.34 e 4.35 apresentam respectivamente os resultados de penetração de enxofre e cloro. Observa-se claramente uma forte concentração de enxofre nos primeiros 15 mm da formulação MA, ocorrendo uma queda considerável até cerca de 60 mm de profundidade. Os refratários das formulações MTC-1 e MTC-3 apresentam uma menor concentração de enxofre nos primeiros 15 mm e também mostram penetração até cerca de 60 mm. No que diz respeito ao cloro, observa-se uma semelhança de resultados entre as formulações MA, MTC-1 e MTC-3. O refratário da formulação MTC-2 foi o que apresentou as maiores concentrações de enxofre e cloro.

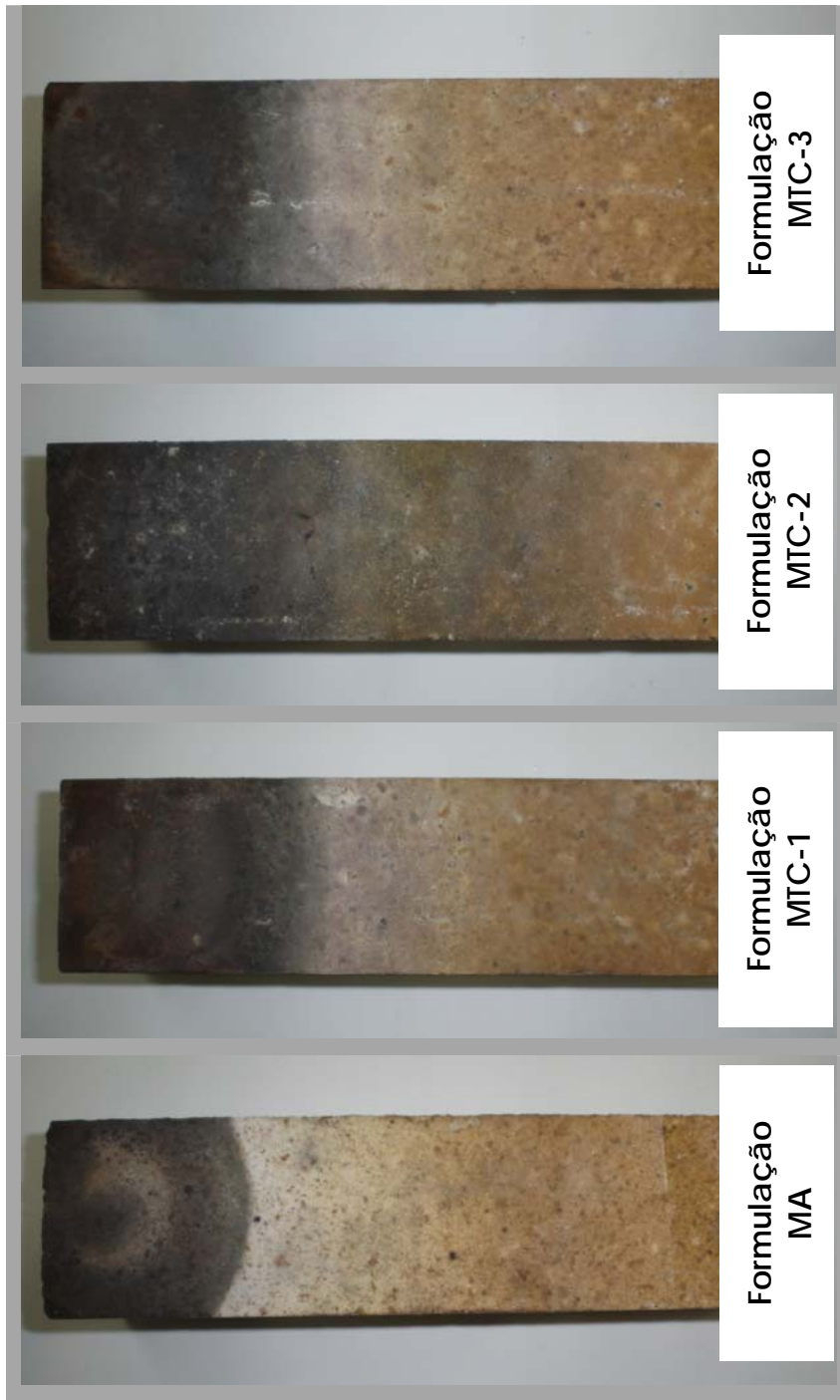


Figura 4.32 – Aspecto geral dos refratários atacados por SO_x em atmosfera redutora.

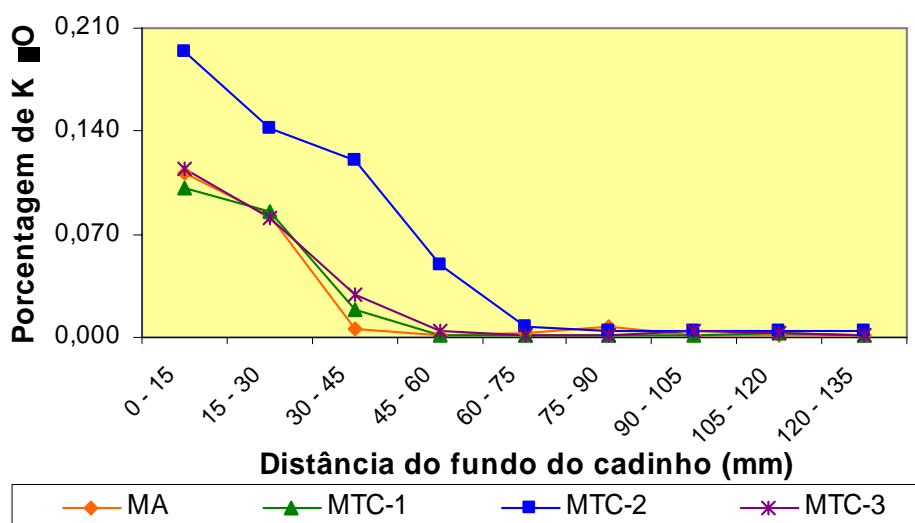


Figura 4.33 – Resultado de penetração de K₂O nos refratários atacados em atmosfera redutora.

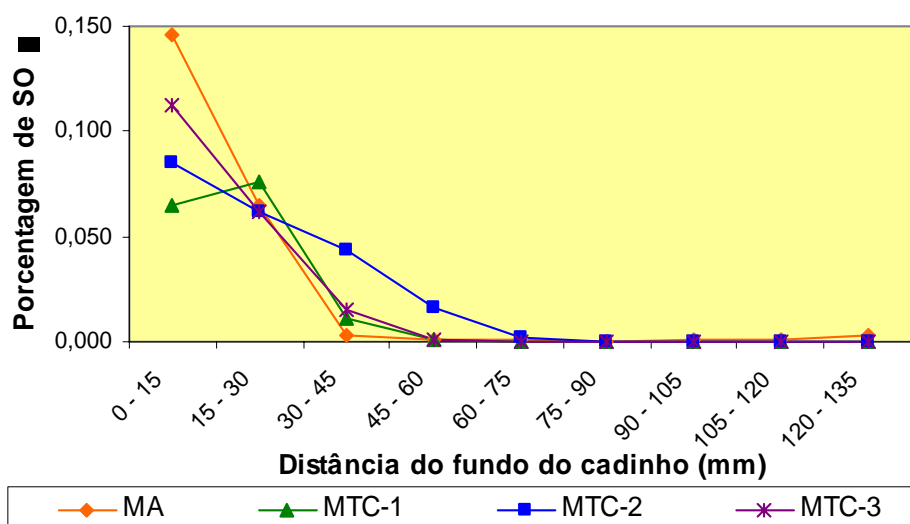


Figura 4.34 – Resultado de penetração de SO₃ nos refratários atacados em atmosfera redutora.

Em linhas gerais o refratário da formulação MTC-2 foi o que mostrou elevada penetração de potássio, enxofre e cloro; esta penetração ocorre até uma profundidade de 75 mm do fundo do cadinho. Mesmo com os menores valores de porosidade aparente e total, a formulação MTC-2 foi a menos promissora no que tange ao ataque por estes elementos.

Os resultados de perda de resistência mecânica após choque térmico dos refratários com 10, 30 e 50 ciclos de 950°C até a temperatura ambiente

estão apresentados nos gráficos da figura 4.36. Em comparação com o trabalho de Prange et al [31] as composições avaliadas apresentam resistências ao dano por choque térmico equivalentes ao de um refratário de magnésia-espinélio. Na figura 4.37 tem-se uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos no trabalho de Prange. Apesar das curvas dos tijolos de magnésia-espinélio e magnésia-zircônia apresentarem valores de resistência mecânica residual inferiores aos obtidos neste trabalho, provavelmente devido ao tipo de ensaio mecânico efetuado, as inclinações das curvas são bastante semelhantes, principalmente a do refratário de magnésia-espinélio e o refratário da formulação MA. Deve-se notar que as resistências ao dano por choque térmico das formulações estudadas são semelhantes ao de tijolos de magnésia-zircônia e magnésia-espinélio e superiores aos de tijolos de dolomita e magnésia. Mesmo para as formulações MTC-1 e MTC-3, que apresentam altos teores de periclásio, a resistência ao dano por choque térmico é bastante adequada.

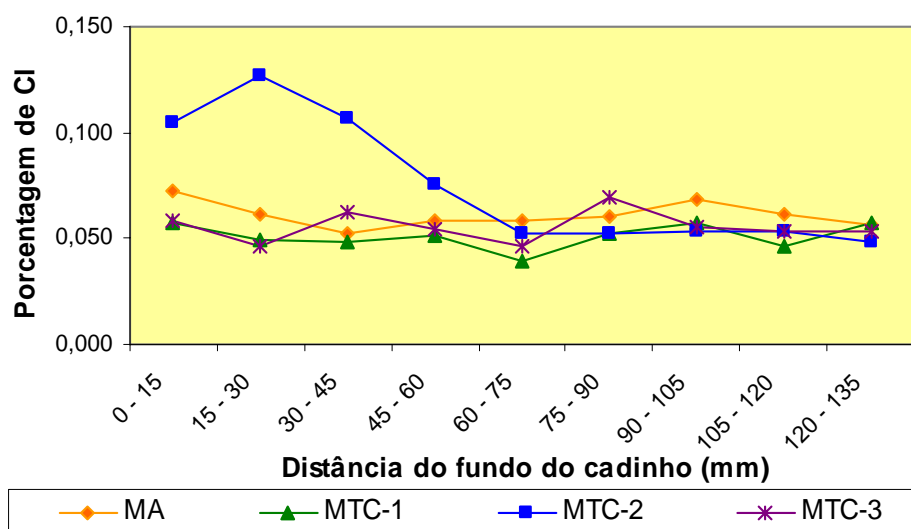


Figura 4.35 – Resultado de penetração de CI nos refratários atacados em atmosfera redutora.

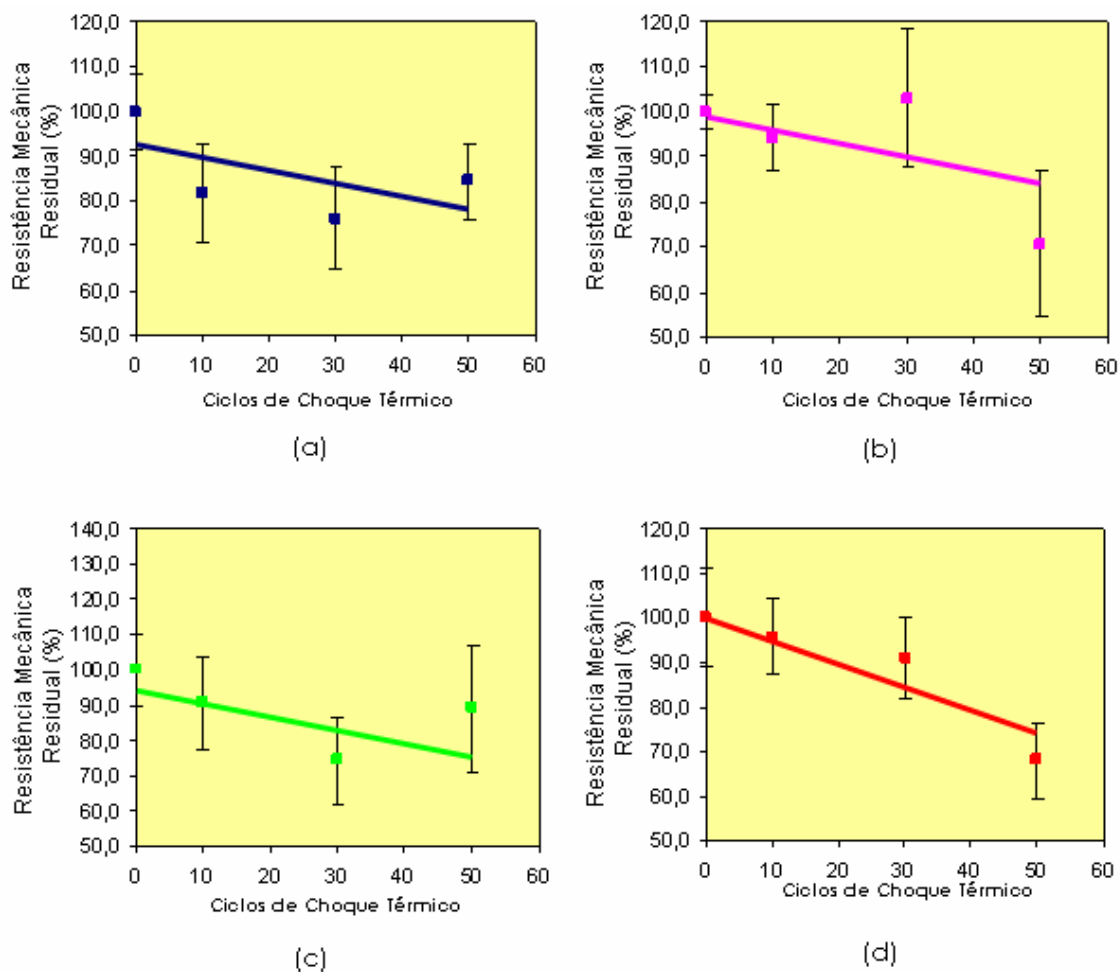


Figura 4.36 – Resultados de perda de resistência ao choque térmico de tijolos refratários da formulação (a) MA, (b) MTC-1, (c) MTC-2 e (d) MTC-3.

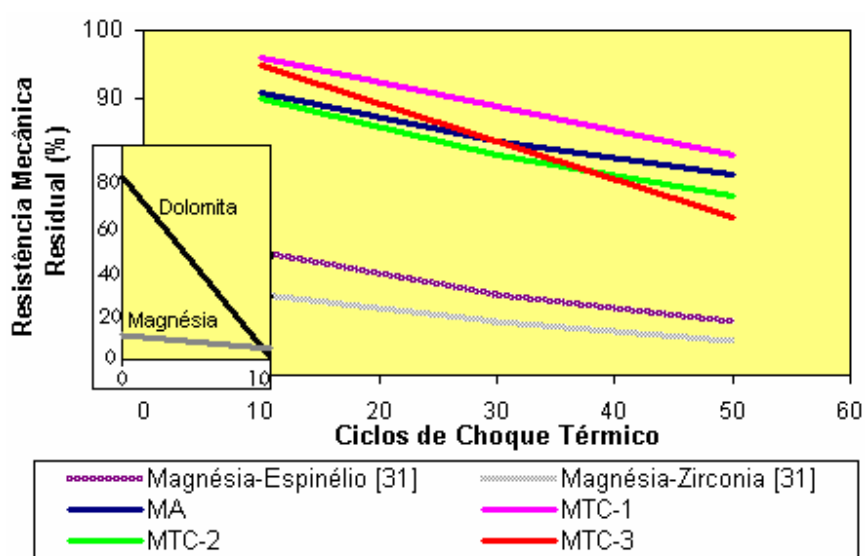
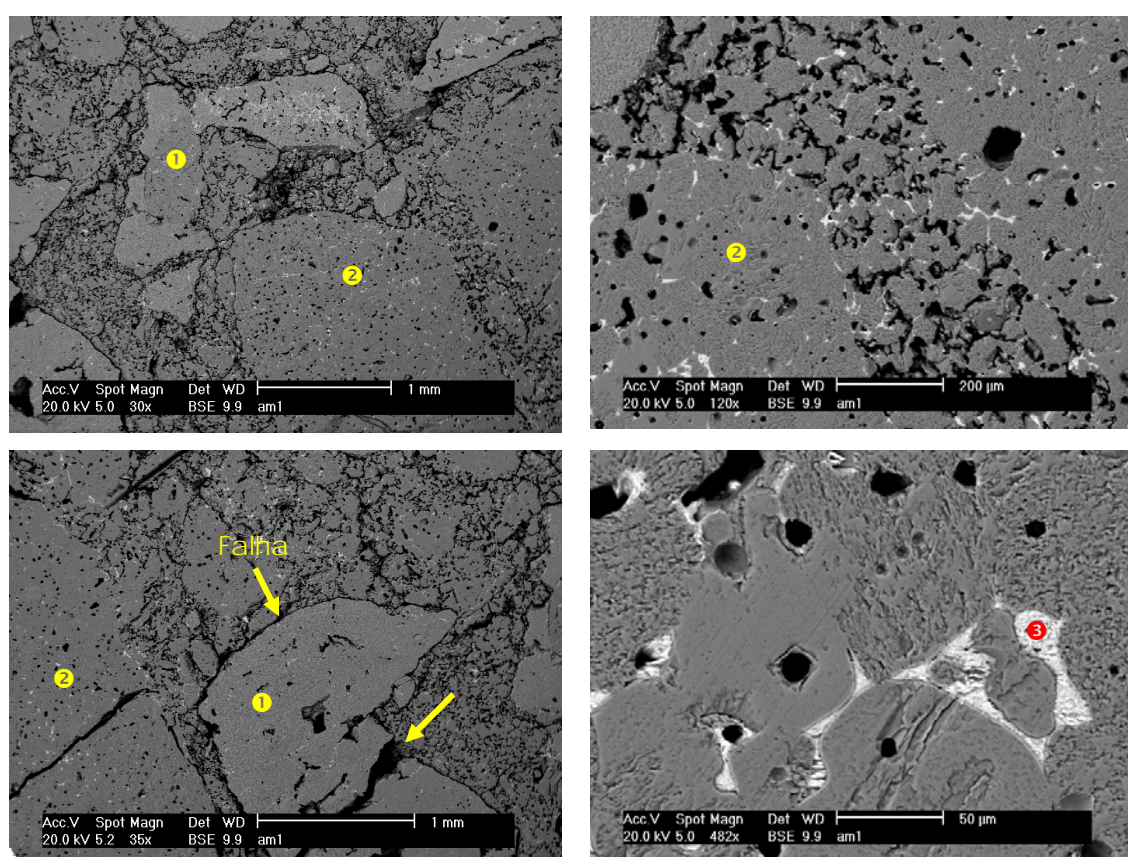


Figura 4.37 – Resistência ao dano por choque térmico comparativo com o trabalho de Prange et al [31].

A figura 4.38 mostra a microestrutura do tijolo refratário da formulação MA, onde se constata certa porosidade e a presença de uma fase rica em MgO, CaO e SiO₂, provavelmente mervinita ou monticelita. Pode ser também observado a presença de falhas induzidas pela diferença de coeficientes do MgO e do MgO.Al₂O₃ ou causadas durante a etapa de prensagem devido à menor resistência ao esmagamento dos agregados de espinélio eletrofundido. Estas falhas acabam sendo responsáveis pela maior porosidade, menor resistência mecânica e menor módulo elástico no refratário.

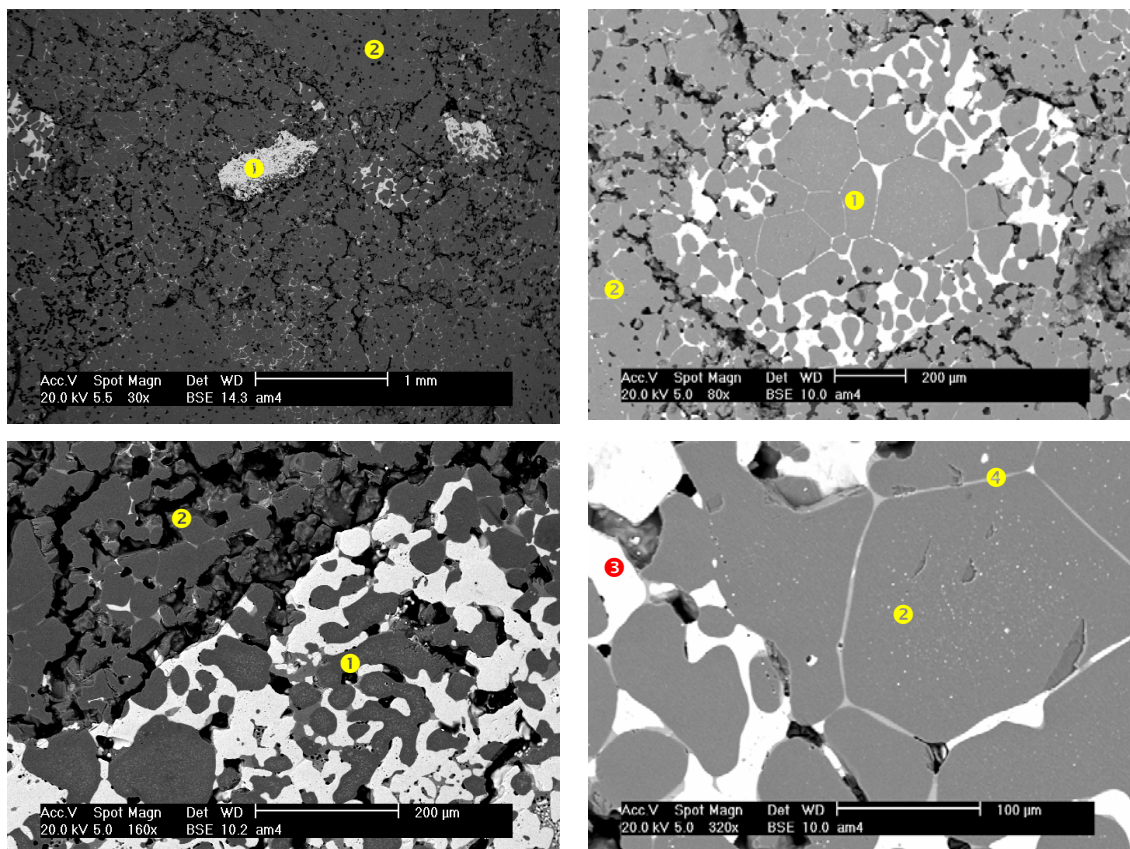


① MgAl₂O₄ ② Periclásio ③ Fase rica em Ca, Mg e Si

Figura 4.38 – Micrografia e EDS do tijolo refratário da formulação MA.

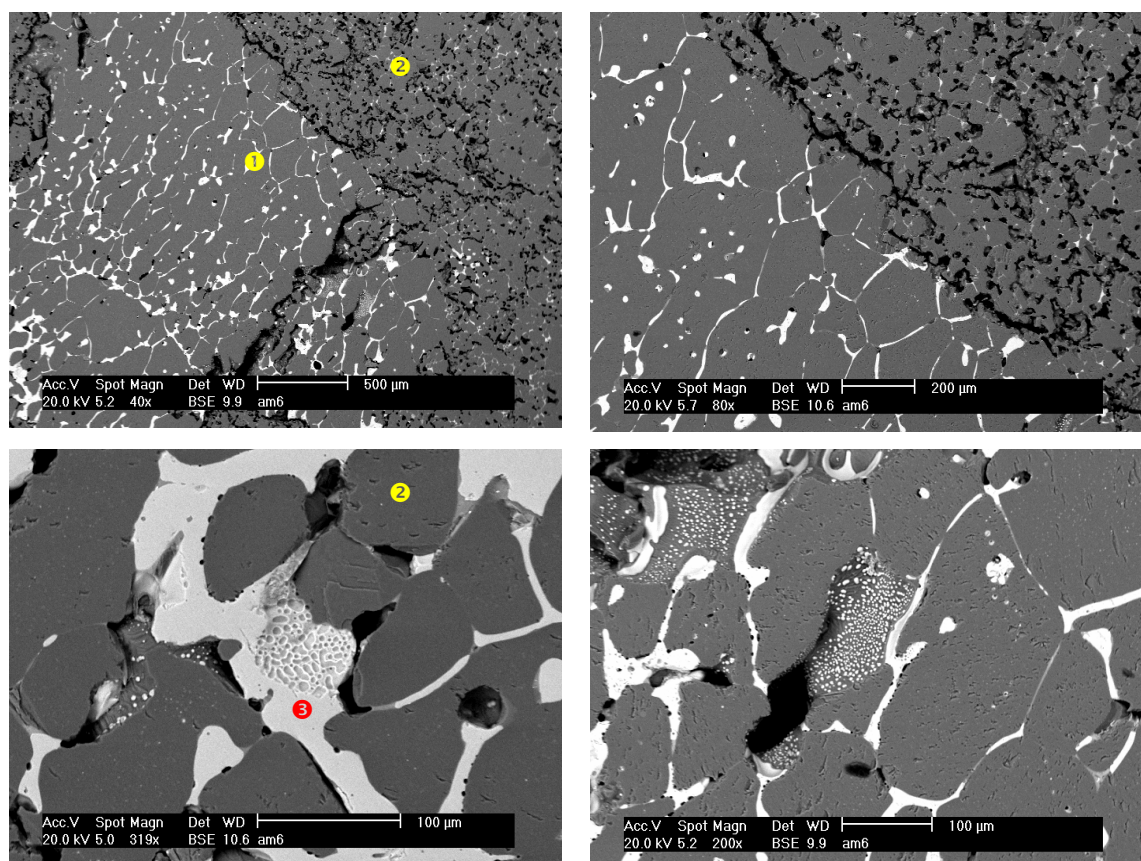
As microestruturas dos refratários de formulação MTC-1 e MTC-3, apresentadas respectivamente nas figuras 4.39 e 4.40, são bastante semelhantes. Devido à proximidade dos valores de coeficiente de expansão dos agregados do sistema MgO – TiO₂ – CaO (MTC) e o MgO presente na matriz, observa-se uma boa interação agregado-matriz que corrobora para o aumento da resistência mecânica e do módulo elástico. Já o refratário de

formulação MTC-2, cuja microestrutura é mostrada na figura 4.41, apresenta maiores falhas tanto na interface agregado-matriz como no interior do agregado eletrofundido.



① Agregado MTC ② Periclásio ③ CaO.TiO_2 ④ Fase rica em Ca, Mg e Si

Figura 4.39 – Micrografia e EDS do tijolo refratário da formulação MTC-1.



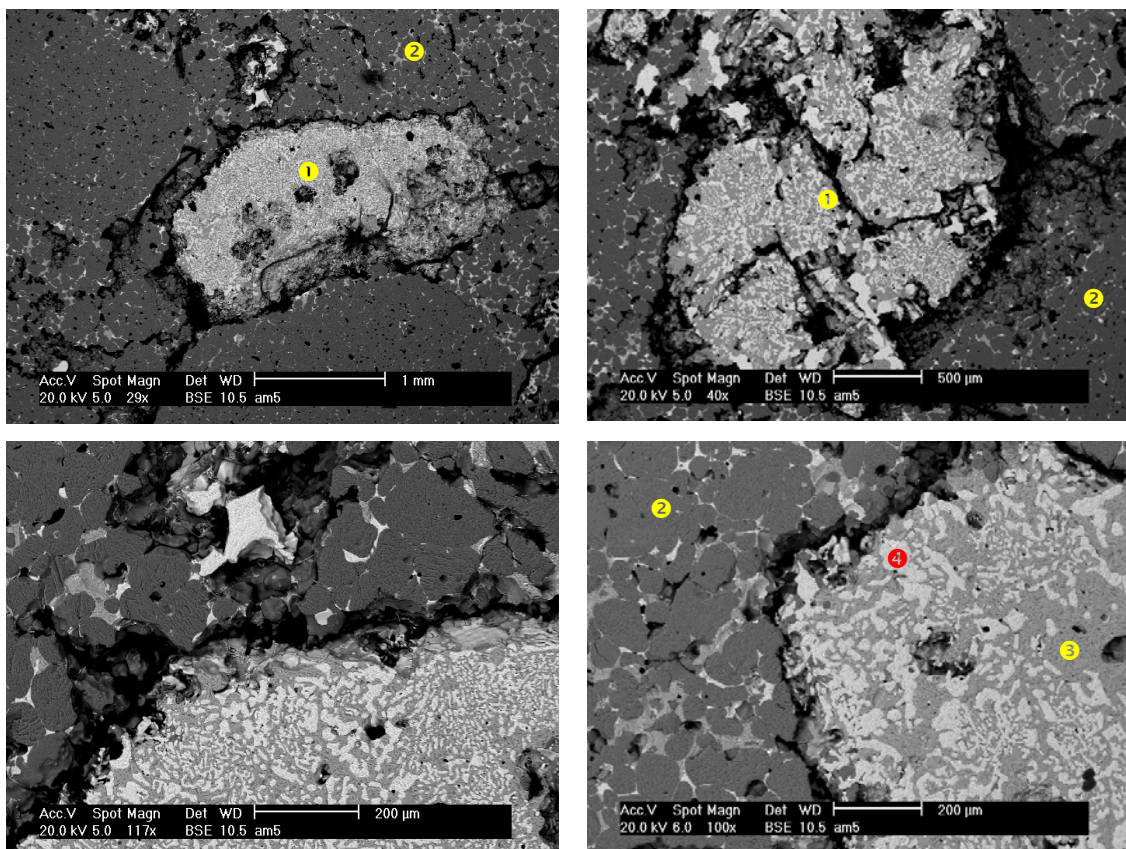
① Agregado MTC ② Periclásio ③ CaO.TiO₂

Figura 4.40 – Micrografia e EDS do tijolo refratário da formulação MTC-3.

Os resultados de aderência à colagem são apresentados na figura 4.42. Após 40 horas de patamar a 1450°C as formulações MTC-1 e MTC-2 apresentaram aderência ao clínquer de cimento Portland. A formulação MA e MTC-3 não mostraram qualquer aderência. Os resultados das difrações de raios X dos primeiros 10 mm de reação a partir da superfície do refratário são apresentados na tabela 4.XXXII, onde foram excluídos os valores relativos dos picos de periclásio, visando facilitar a interpretação. A figura 4.43 apresenta as micrografias dos refratários após reação com o clínquer de cimento Portland.

No refratário de formulação MA, o clínquer de cimento Portland reage com o espínélio, formando CaAl₂O₄, conforme equação (76) dada a seguir.





① Agregado MTC ② Periclásio ③ ss $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ④ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$

Figura 4.41 – Micrografia e EDS do tijolo refratário da formulação MTC-2.

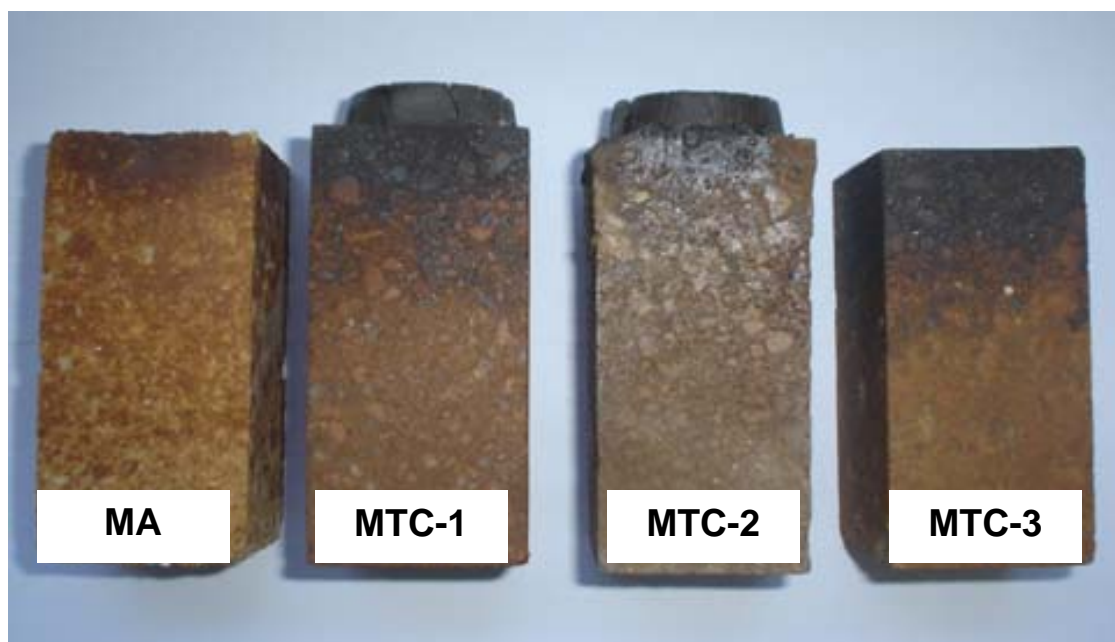


Figura 4.42 – Reação com clínquer de cimento Portland mostrando colagem nos refratários das formulações MTC-1 e MTC-2.

Tabela 4.XXXII – Resultados de composição mineralógica dos refratários após reação com clínquer de cimento Portland (a fase periclásio foi excluída).

	MA	MTC-1	MTC-2	MTC-3
3CaO.SiO ₂	+	+	--	++
2CaO.SiO ₂	+	+	+	+
CaO.Al ₂ O ₃	+			
CaO.TiO ₂		++	+++	+
MgO.Al ₂ O ₃	--			

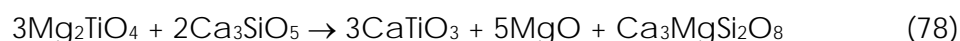
(+++) intensidade elevada, (++) intensidade média, (+) intensidade baixa, (--) traços

A degradação da formulação MA frente às fases do clínquer de cimento é mostrada claramente na micrografia da figura 4.43 (a) onde um agregado de espinélio é consumido gradativamente pelas fases do cimento Portland. Conforme apontado em vários trabalhos [33, 62, 64, 70] as fases resultantes da reação (76) formam líquidos a baixa temperatura, impossibilitando a formação de colagem protetora.

As formulações refratárias MTC-1 e MTC-2, por sua vez, apresentam Mg₂TiO₄ em suas composições. Esta fase reage com 3CaO.SiO₂, formando 2CaO.SiO₂, CaO.TiO₂ e MgO, conforme reação (77).



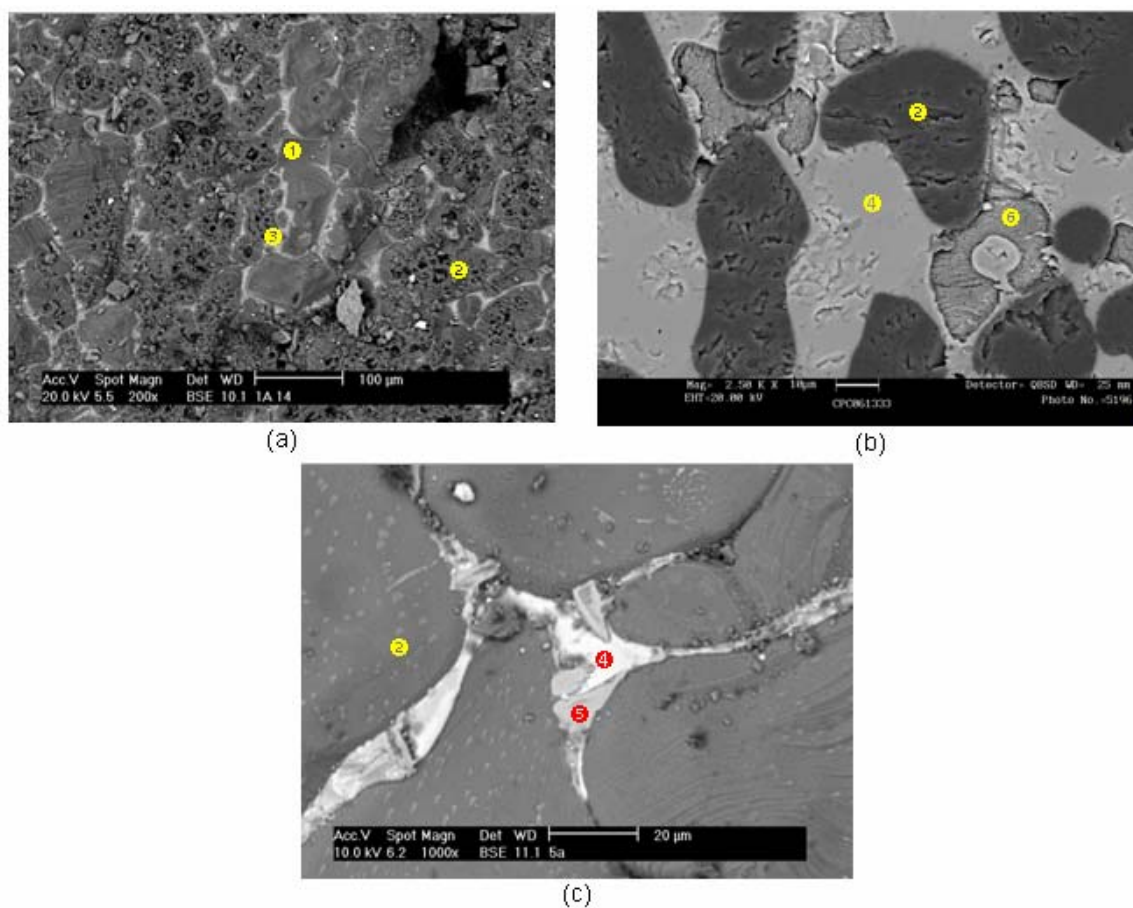
Estes produtos de reação podem ser verificados na micrografia com EDS da figura 4.43 (b), onde é mostrado o interior do agregado 10 CaO – 20 TiO₂ – 70 MgO após reação com o clínquer. Quando a proporção das fases Mg₂TiO₄ e Ca₃SiO₅ é alterada, o que pode ocorrer, por exemplo, em uma região mais distante da superfície de contato do cimento com o refratário; verifica-se a ocorrência da reação (78).



Apesar dos produtos da reação (78) não terem sido identificados por difratometria de raios X, a avaliação microestrutural associada com a espectrometria de energia dispersiva permitiu a identificação de regiões ricas em cálcio, magnésio e sílica (figura 4.43 (c)) que caracterizam a fase

mervinita. A formação de mervinita também já foi constatada quando da avaliação da termodinâmica de reações dos sistemas mais promissores (vide reação (74)).

Os produtos das reações (77) e (78) podem formar a 1450°C sólidos ou fase líquida de alta viscosidade que propiciam a colagem protetora.



① $MgAl_2O_4$ ② MgO ③ Cimento ④ $CaTiO_3$ ⑤ $Ca+Mg+Si$ ⑥ Ca_2SiO_4

Figure 4.43 – Micrografia e EDS dos refratários de formulação (a) MA, (b) MTC-1 e (c) MTC-2 após reação a 1450°C por 40 horas com clínquer de cimento Portland.

O fato da formulação refratária MTC-3 não ter apresentado colagem protetora deve-se às características do agregado utilizado. Apesar do mesmo ser muito semelhante ao empregado na preparação da formulação MTC-1, deve ser observado que a quantidade calculada de fase Mg_2TiO_4 (vide tabela XXVII) é praticamente nula. Os cálculos apontam a presença apenas de $MgAl_2O_4$, representando 8% da composição. Já o agregado utilizado para a

produção do refratário MTC-1 apresenta 3% da fase Mg_2TiO_4 e 4% da fase $MgAl_2O_4$. Conforme mostrado nas equações anteriores a fase Mg_2TiO_4 parece exercer influência significativa na formação de colagem protetora.

5. CONCLUSÕES

✓ A metodologia utilizada para avaliação termodinâmica das reações entre as fases refratárias com as fases do clínquer de cimento Portland é bastante adequada para a seleção de sistemas promissores, uma vez que reduz significativamente o número de componentes presentes nas reações, permitindo um melhor entendimento dos sistemas frente ao meio reacional.

✓ O sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{CaO}$, mais especificamente o triângulo de compatibilidade formado pelas fases $\text{MgO} - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, mostra-se bastante adequado para o desenvolvimento de refratários para a zona de queima de fornos de cimento, formando fases refratárias frente as fases do clínquer de cimento Portland.

✓ O aparecimento de magnésia não fundida em alguns agregados mostra a necessidade de se trabalhar com um processo de eletrofusão por etapas. Neste processo funde-se inicialmente a matéria prima com mais alto ponto de fusão seguida das matérias primas com pontos de fusão inferiores. Este procedimento garante uma estrutura mais homogênea dos agregados eletrofundidos.

✓ Em agregados onde foi observada a fusão completa da magnésia, a precipitação de um espinélio do tipo $\text{MgO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ no interior do periclásio parece diminuir o campo de tensões no agregado, melhorando a resistência ao esmagamento (RE). Uma vez que esta fase é formada em atmosferas ligeiramente redutoras, fica aqui evidenciada a necessidade do controle da atmosfera do forno de eletrofusão, visando garantir a produção de agregados com melhores propriedades.

✓ A presença da estrutura eutética propicia altos valores de resistência ao esmagamento (RE) dos agregados eletrofundidos; no entanto, não garante altos índices de resistência ao choque térmico (IRCT), mostrando que esta propriedade é dependente de outras características do agregado.

- ✓ Conforme determinado, existe uma correlação direta entre a quantidade de fase CaO.TiO_2 formada no agregado e a massa específica real do mesmo. Esta correlação é dada pela relação $D_r \text{ (g/cm}^3\text{)} = 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot (\% \text{ mássica da fase CaO.TiO}_2) + 3,55$.
- ✓ O refratário de formulação MTC-2 apresentou pouca resistência ao ataque por um agente corrosivo composto por CaSO_4 , K_2SO_4 e KCl . Refratários das formulações MTC-1 e MTC-3 mostraram comportamentos semelhantes ao do refratário de formulação MA.
- ✓ Os refratários das formulações MTC-1, MTC-2 e MTC-3 apresentaram, além de elevados valores de resistência mecânica e módulo elástico, excelente resistência ao dano por choque térmico quando comparados aos refratários da formulação MA. O mecanismo que propiciou a boa característica de resistência o dano por choque térmico não está totalmente elucidado, mas acredita-se que a conjunção de fatores como IRCT do agregado e a menor diferença existente entre os coeficientes de expansão entre agregado-matriz tenham sido primordiais.
- ✓ A fase Mg_2TiO_4 parece exercer influência significativa na formação de colagem protetora, pois quando reage com o clínquer de cimento Portland tende a formar MgO , CaO.TiO_2 , 2CaO.SiO_2 e $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ que apresentam temperaturas de fusão mais elevadas que as fases de aluminato de cálcio normalmente encontradas em refratários de magnésia-espinélio.
- ✓ A utilização de agregados com propriedades otimizadas pode contribuir significativamente para a melhora geral das propriedades dos refratários desde que associada a uma matriz adequadamente projetada para suportá-los. Se uma adequação agregado-matriz não for efetuada nenhuma vantagem é observada no projeto dos agregados.
- ✓ O estudo da termodinâmica de reação entre as fases refratárias isoladas e as fases do clínquer de cimento Portland foi um excelente instrumento na avaliação das reações ocorridas quando da realização do ensaio de

colagem protetora, permitindo simplificar os resultados obtidos de sistemas reacionais complexos.

✓ Recomenda-se fortemente o teste em escala industrial da formulação refratária MTC-1 em zona de queima de fornos de cimento, devido às excelentes propriedades aqui evidenciadas.

✓ A produção de agregados eletrofundidos onde é possível o controle das características, propicia o desenvolvimento de refratários com propriedades otimizadas. Tal fato cria enormes possibilidades de engenharia de novos produtos refratários, mantendo-os no hall dos materiais avançados e de alta tecnologia.

ANEXO A – FASES DO CIMENTO PORTLAND

1. Alita

A alita é o constituinte mais importante do cimento Portland, constituindo entre 50 a 70% de sua composição. Trata-se de um silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) modificado em composição e estrutura cristalina pela incorporação de outros íons como Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . Reage com a água, conferindo resistência ao cimento em um período de 28 dias.

Silicato tricálcico puro apresenta polimorfismo acentuado com três estruturas triclinicas, três estruturas monoclinicas e uma romboédrica. A tabela A.I apresenta as faixas de estabilidade de cada estrutura [112].

Tabela A.I – Faixas de temperatura de estabilidade de cada estrutura de silicato tricálcico [112].

Estrutura	Faixas de temperatura de estabilidade
Triclínica 1	Temperatura ambiente até 620°C
Triclínica 2	620°C até 920°C
Triclínica 3	920°C até 980°C
Monoclínica 1	980°C até 990°C
Monoclínica 2	990°C até 1060°C
Monoclínica 3	1060°C até 1070°C
Romboédrica	1070°C até temperatura de fusão

Contudo, quando presente no clínquer do cimento Portland, o silicato tricálcico incorpora entre 3 e 4% de impurezas que modificam o polimorfismos acima mencionado. Maki e colaboradores [113, 114] estudaram a cristalização de alita a partir da fase líquida de clínquer a 1450°C. A primeira estrutura a se formar é romboédrica. A formação de fase monoclinica parece estar associada ao tipo de impureza presente na alita. Altos teores de MgO favorecem a formação de pequenos cristais da estrutura monoclinica 3,

enquanto que altos teores de SO_3 favorecem a formação de cristais bem desenvolvidos da estrutura monoclinica 1. A transformação de monoclinica 3 para 1 também é afetada pela taxa de resfriamento; baixas taxas favorecem a transformação para monoclinica 1, enquanto taxas elevadas favorecem a transformação para monoclinica 3. Em certas condições de resfriamento bastante lento e baixo conteúdo de impurezas as transformações polimórficas podem prosseguir, dando origem à estrutura tetragonal 2. Na presença de fluoretos a estrutura romboédrica pode persistir, mas a usualmente encontrada nos clínqueres é a monoclinica 3.

2. Belita

A belita constitui de 15 a 30% das fases presentes no cimento Portland. Trata-se de um silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) modificado pela incorporação de outros íons. Normalmente se encontra na fase beta e reage lentamente com a água em reações que podem levar meses.

O silicato dicálcico apresenta cinco formas polimórficas, conforme apresentação esquemática da figura A.1 e da tabela A.II [112, 115].

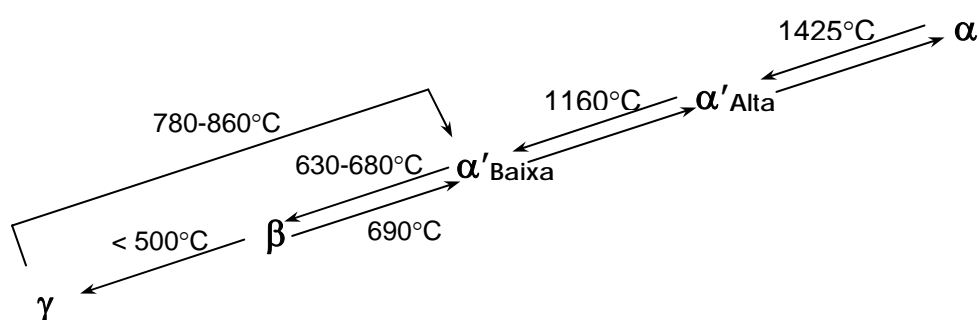


Figura A.1 – Polimorfismo do silicato dicálcico [112].

Tabela A.II – Fases polimórficas do C₂S [115].

Polimorfismos	Sistema Cristalino	Denominação
α -C ₂ S	Trigonal	Não Tem
α' _{Alta} -C ₂ S	Ortorrômbico	Bredigita
α' _{Baixa} -C ₂ S	Ortorrômbico	Bredigita
β -C ₂ S	Monoclínico	Larnita
γ -C ₂ S	Ortorrômbico	Shannonita

As estruturas α , α' _{Baixa}, α' _{Alta} e β -C₂S são muito semelhantes, pertencendo à família da glasserita (K₃Na(SO₄)₂). Contudo, a estrutura gama é diferente das demais, apresentando baixa densidade e ocasionando esfarelamento de material sinterizado. Sua estrutura cristalina assemelha-se à da olivina ((Mg,Fe)₂SiO₄). Se os cristais de β -C₂S forem extremamente pequenos ou existirem a presença de mineralizadores, a transformação não ocorre, conservando a integridade estrutural do sinterizado. A figura A.2 apresenta as estruturas cristalinas dos polimorfos do silicato dicálcico. Deve-se ainda salientar que a estrutura gama dificilmente reage com água a temperatura ambiente.

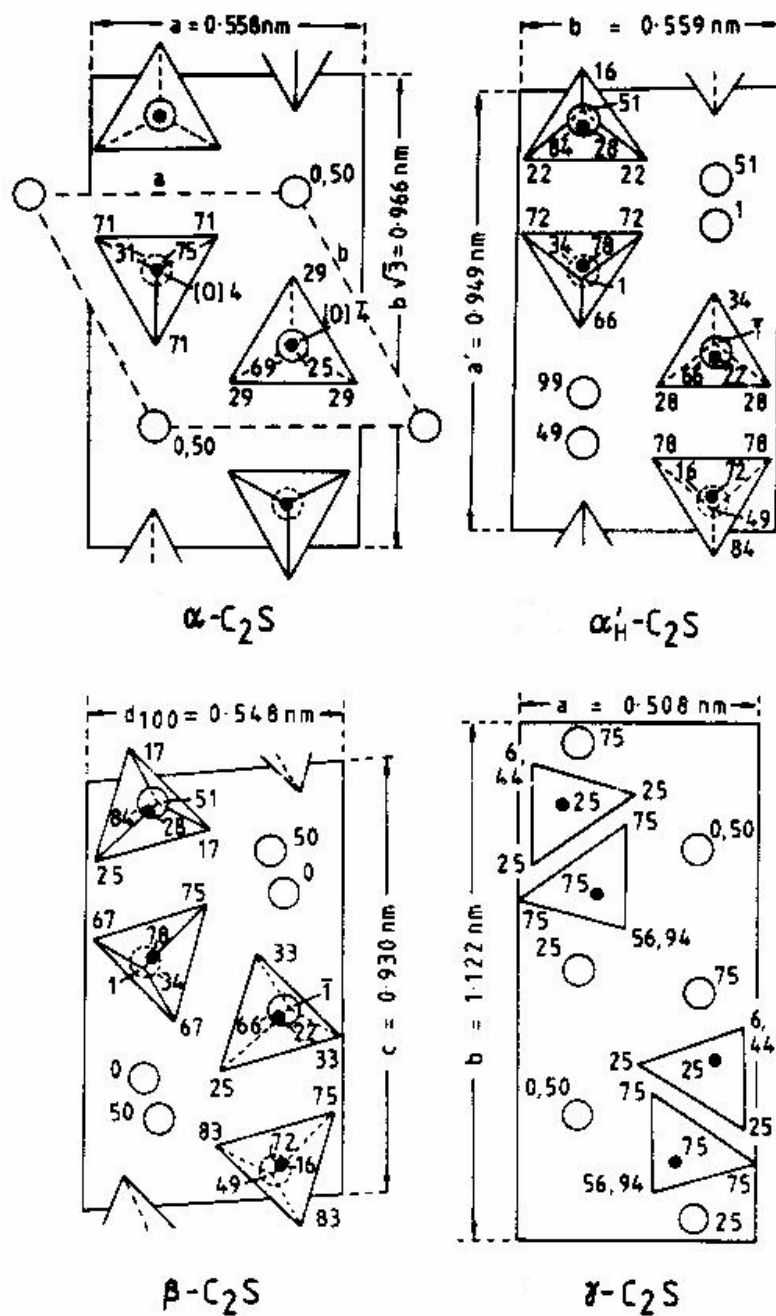


Figura A.2 – Estrutura cristalina dos polimorfos de silicato dicálcico. Círculos abertos grandes – átomos de cálcio, círculos cheios pequenos – átomos de silício e triângulos – tetraedros de oxigênio [112].

A diferença de reatividade entre a forma γ -C₂S e as outras formas se deve à natureza cristalográfica destas estruturas. Enquanto nas formas α , α' _{Baixa}, α' _{Alta} e β -C₂S os poliedros de CaO_x se ligam pelos vértices, arestas e

faces; na forma γ -C₂S os poliedros se ligam somente pelos vértices e arestas [116].

Grãos de belita no clínquer de cimento Portland podem apresentar duas estruturas distintas. Nos grãos de belita tipo I as dimensões médias estão na faixa de 20 a 40 μm , com dois ou mais conjuntos de estrias paralelas. Já nos grãos de belita tipo II existe apenas um conjunto de estrias paralelas, cuja característica em microscópio ótico de luz transmitida e nicóis cruzados é de lamelas gêmeas.

Os grãos de belita tipo I são provenientes da cristalização a partir da fase líquida do cimento. O primeiro conjunto de estrias ocorre devido a transformação de α -C₂S para α' _{Alto}-C₂S, onde ocorre uma perda de simetria da estrutura hexagonal para a ortorrômbica. O segundo conjunto de estrias ocorre com a transformação da fase α' _{Baixo}-C₂S para β -C₂S e com o aparecimento da estrutura monoclinica da fase beta.

Os grãos de belita tipo II ocorrem devido à transformação α' _{Baixo}-C₂S para β -C₂S e são muito raros nos clínqueres, pois ocorre via fase sólida. Podem também aparecer a partir da cristalização da fase líquida a uma temperatura inferior ao da transformação α -C₂S para α' _{Alto}-C₂S ou pelo resfriamento lento de α -C₂S. De qualquer forma estas condições de formação são prontamente distinguíveis através de microscopia ótica.

No clínquer de cimento Portland a belita apresenta cerca de 4 a 6% de impurezas óxidas, destacando-se o Al₂O₃ e o Fe₂O₃. Contudo, outros óxidos como Na₂O, MgO, P₂O₅, SO₃, K₂O e TiO₂ também aparecem em sua composição.

A fase γ -C₂S é de rara ocorrência nos clínqueres obtidos no processo industrial, sendo controlado pela taxa de resfriamento, saturação de cálcio, ação de pequenas quantidades de outros elementos, crescimento cristalino e ambiente redutor. Excesso de CaO (1%) na estrutura do C₂S favorece a estabilização da forma β -C₂S, por outro lado, excesso de SiO₂ (1,5%) favorece a estabilização da fase γ -C₂S. Pequenas quantidades de outros elementos têm influência significativa na estabilização do C₂S; Na₂O inibe a transformação de fase β -C₂S para a fase γ -C₂S, enquanto o MgO (> 2%) favorece a formação da fase γ -C₂S [104].

Em ambiente redutor, a formação de Fe^{2+} possibilita a substituição dos íons cálcio na estrutura do C_2S e durante o resfriamento a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} desestabiliza a estrutura, favorecendo a formação de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ [117].

Kihara [118] constatou que o uso de carvão mineral com alto teor de cinzas como combustível, pode também propiciar a formação de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ devido as irregularidades na queima e nas condições de resfriamento do clínquer.

3. Aluminato de Cálcio

O aluminato de cálcio corresponde cerca de 5 a 10% das fases presentes no clínquer do cimento Portland. Trata-se de um aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) substancialmente modificado em composição e algumas vezes em estrutura devido à incorporação de outros íons, tais como: Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ e K^+ . Esta fase reage prontamente com a água, causando distúrbio no tempo de pega do cimento.

Aluminato tricálcico puro não apresenta polimorfismo. Sua estrutura é cúbica com $a=1,5263$ nm, construída a partir de íons de Ca^{2+} e anéis contendo seis tetraedros de AlO_4 , conforme mostrado na figura A.3. Pode incorporar íons Na^+ , dando origem à solução sólida de fórmula geral $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$. A substituição ocorre sem mudança na estrutura até um limite de cerca de 1% ($x \approx 0,04$). Valores superiores a 1% ocasionam alteração de estrutura, contudo a substituição é possível até valores próximos a 5,7%.

O alumínio, por sua vez, também pode ser substituído, principalmente pelos íons Fe^{3+} e Si^{4+} . Sob condições de equilíbrio a substituição pode ocorrer até cerca de 2% em SiO_2 e entre 3 e 4% para o Fe_2O_3 [119].

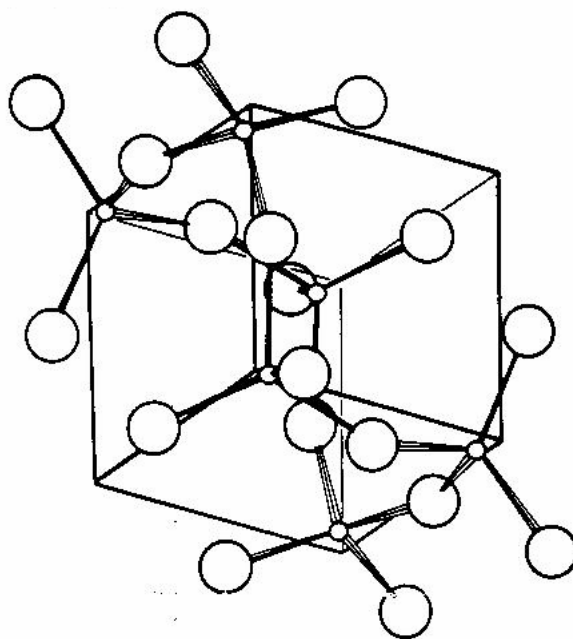


Figura A.3 – Anéis de Al_6O_{18} da estrutura do C_3A [112].

Nos clínqueres de cimento Portland tanto a estrutura cúbica como a ortorrômbica, isoladas ou combinadas, são possíveis de serem encontradas. A estrutura ortorrômbica apresenta-se como material escuro, sendo algumas vezes pseudotetragonal. Surge somente quando existe quantidade suficiente de álcalis, mas sua formação parece ser favorecida também pelo rápido resfriamento e por condições de mistura que promovam alta concentração desta fase.

A estrutura cúbica normalmente se encontra misturada e finamente dividida com cristais dendríticos e bem desenvolvidos de ferrita.

4. Aluminoferrita Tetracálcio

Esta fase compreende cerca de 5 a 15% do clínquer de cimentos Portland normais. Basicamente trata-se de uma aluminoferrita tetracálcio (Ca_2AlFeO_5), também conhecida como Brownminerita, substancialmente modificada em composição pela variação da razão Al/Fe e pela incorporação de outros íons. A taxa de hidratação é muito variável, reagindo-se rapidamente com água em períodos iniciais e com taxa variável entre alita e belita em períodos longos.

Em pressões ordinárias e na ausência de outros componentes óxidos além do CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , a ferrita apresenta fórmula geral $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, onde x varia entre 0 e 0,7. Desta forma, $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ aparece somente quando $x = 0,5$, sendo observada uma variação estrutural para x inferior a 0,33. A figura A.3 apresenta a estrutura cristalina típica do $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, válida para x entre 0,33 e 0,70.

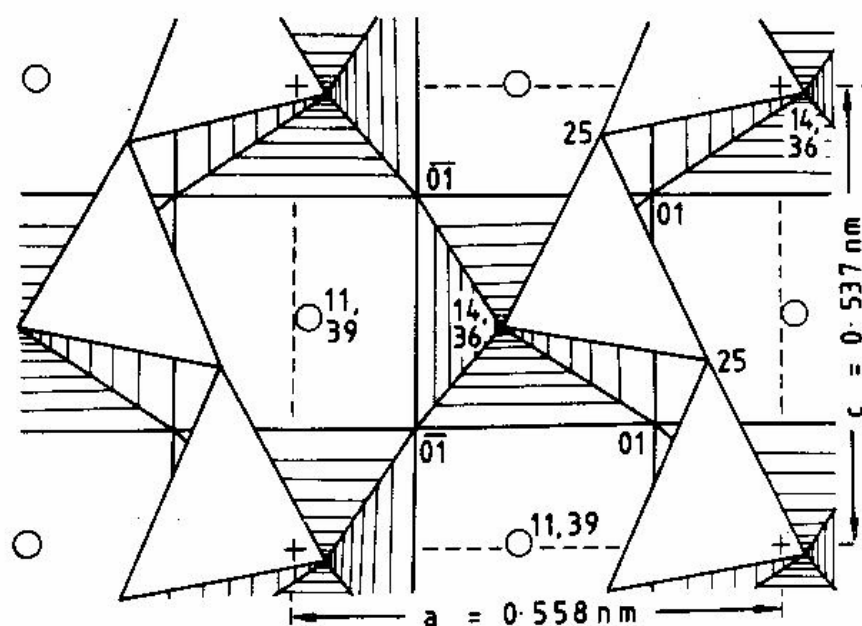


Figura A.3 – Estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, onde é possível observar os átomos de cálcio (círculos abertos), os tetraedros de $(\text{Al,Fe})\text{O}_4$ (triângulos) e os octaedros de $(\text{Fe,Al})\text{O}_6$ (quadrados hachurados) [112].

Em muitos clínqueres de cimento Portland a fase ferrita se encontra intimamente misturada com a fase aluminato, devido à similaridade dos parâmetros de célula. A composição típica difere marcadamente da ideal para $x = 0,5$; apresentando cerca de 10% de impurezas e menor quantidade de Fe_2O_3 , aproximando-se ao $\text{Ca}_2\text{Al-Fe}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_5$. Cimentos Portland resistentes ao ataque por sulfatos devem apresentar uma maior quantidade de Fe_2O_3 e por isso, possuem cerca de 7% a mais de Fe_2O_3 em detrimento à quantidade de Al_2O_3 .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Miller, J.; "Today's Refractory Market and the Refractory Market of the Future". XXIX Congresso da Associação Latino-americana de Fabricantes de Refratários (ALAFAR), 15-37, dezembro, 2000.
- [2] Kasan, A.D.; "Panorama do Setor de Refratários na Siderurgia Brasileira". Trabalho apresentado no Encontro de Refrataristas e Usuários de Refratários – Campos do Jordão, 114-133, Novembro, 2000.
- [3] Bittencourt, P.R.H.M.; "The Latin American Steel Industries and Their Refractories Requirements". Proceedings of UNITECR Congress, Vol.: 1, 60-74, Kyoto, November, 1995.
- [4] Watanabe, A.; Takahashi, H.; Takanaga, S.; Goto, N.; Anan, K. & Uchida, M.; "Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks". Taikabutsu Overseas, 7 [2], 17 – 23, 1987.
- [5] Frohnsdorff, G. & Clifton, J. R.; "Portland Cements and Concrete". Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses, Vol. 4, 918 – 924, 1991.
- [6] Prado, U.S.; "Situação Atual e Perspectivas dos Produtos Refratários para a Indústria de Cimento". 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, junho, 2000.
- [7] Aitcin, P.C.; "Revisão das Propriedades Importantes de Alguns Ingredientes do Concreto de Alto Desempenho". Concreto de Alto Desempenho, PINI, 113 – 180, 2000.
- [8] Parker, K.M. & Sharp, J.H.; "Refractory Calcium Aluminate Cements". British Ceramic Transaction Journal, 81 [5], 35 – 42, 1982.
- [9] Collepardi, M.; Baldini, G.; Pauri, M. & Conradi, M.; "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate". Journal of the American Ceramic Society, January-February, 62 (1-2), 33-5, 1979.
- [10] Bartha, P. & Klischat, H.J.; "Present State of the Refractory Lining for Cement Kilns". Ceramic News International-Special Refractories, 6 [3], 31-38, 1999.
- [11] Palmer, G.; "Ring Formation in Cement Kilns". World Cement, December, 21[12], 533-543, 1990.

- [12] Centurione, S.L.; "Influência das Características das Farinhas no Processo de Clinquerização". Refratários para Fornos de Cimento, ABCP, São Paulo, 1997.
- [13] Battagin, A.F.; "Microestrutura do Clínquer de Cimento Portland: Um Retrato Fiel das suas Condições de Fabricação". Cerâmica, 32[196], 85 – 92, 1986.
- [14] Bartha, P.; "The Cement Rotary Kiln and its Refractory Lining". Refractories Manual, Interceram, 14 – 17, 2004.
- [15] Moles, F.D. & Costen, P.G.; "Getting Into a Spin – Improving the Aerodynamics of Lepol Grate Calciners". International Cement Review, 69 – 73, February, 1992.
- [16] KHD Humboldt Wedag AG; "Progressing by Stages". International Cement Review, 57 – 64, February, 1992.
- [17] Hernández, J.C.D.; "Nuevo Refractario Libre de Cromo para la Zona de Sinterización de Hornos Rotatorios de Cemento". XXV Congresso da Associação Latino-americana de Fabricantes de Refratários (ALAFAR), 243 - 252, dezembro, 1996.
- [18] Aliprandi, G.; "Applicazioni dei Refrattari". I Refrattari, Faenza Editrice, 181 – 227, 1987.
- [19] Bonn, W. & Lang, TH.; "Procesos de Cocción – Sistemas de Hornos, Ciclos de Material, Revestimientos Refractarios, Costras". Cemento – Hormigon, Hornos y Enfriadores, 5 – 34, 1986.
- [20] Gonçalves, G.E.; "O Estágio de Fabricação de Cimento Portland e as Conseqüências dos Novos Combustíveis no Revestimento Refratário". Trabalho apresentado no XXXI Congresso da Associação Latino-americana de Fabricantes de Refratários (ALAFAR), 27 a 31 de outubro de 2003.
- [21] Lea, F.M.; "The Chemistry of Cement and Concrete". Edward Arnold (Publishers) Ltd, 3rd ed., 1970.
- [22] Bye, G.C.; "Portland Cement. Composition, Production and Properties". Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [23] Gonçalves, G.E.; "Mecanismos de Desgaste de Refratários Usados nas Zonas de Queima e Transições Superior e Inferior de Fornos Rotativos de Cimento". Refratários para Fornos de Cimento, ABCP, São Paulo, 1997.

- [24] Scheubel, B.; "Emprego de Combustíveis Alternos y su Impacto en el Revestimiento Refractario". Refratários para Fornos de Cimento, ABCP, São Paulo, 1997.
- [25] Kihara, Y. & Marciano Jr., E.; "A Indústria de Cimento e o Meio Ambiente". Refratários para Fornos de Cimento, ABCP, São Paulo, 1997.
- [26] Gonçalves, G.E.; Duarte, A.K. & Brant, P.O.R.C.; "Magnesia-Spinel Brick for Cement Rotary Kilns". American Ceramic Society Bulletin, 72[2], 49-54, February, 1993.
- [27] Bartha, P. & Södje, J.; "Degradation of Refractories in Cement Rotary Kilns Fired with Waste Fuels". Ceramic News International-Special Refractories, Vol. 5, 62 - 71, 2001.
- [28] Weast, R.C.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press, Inc., 82 Ed., 2001-2002.
- [29] Kuromitsu, Y.; Yoshida, H.; Takebe, H. & Morinaga, K.; "Interaction Between Alumina and Binary Glasses". Journal of America Ceramic Society, 80 [6], 1583 – 1587, 1997.
- [30] Chiang, Y.M.; Birnie III, D. & Kingery, W.D.; "Physical Ceramics". John Wiley & Sons, 1997.
- [31] Prange, R.; Bongers, U.; Hartenstein, J. & Stradtman, J.; "Present State and Future Trends in the Use of Basic Refractories in Cement and Lime Kilns". Proceedings of UNITECR '95, 248 – 255, 1995.
- [32] Kajita, Y.; Ozeki, F. & Honda, T.; "The Present and Future of Chrome-Free Linings for Rotary Cement Kilns". Journal of the Technical Association of Refractories, 20 [4], 266 – 270, 2000.
- [33] Gonçalves, G.E. & Bittencourt, L.R.M.; "A Identificação das Fases Maienita ($C_{12}A_7$) e Q ($Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$) do Sistema Quaternário $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ em Estudos Post-Mortem de Refratários de Magnésia-Espinélio Usados em Fornos Rotativos de Cimento e Cal". Trabalho apresentado no XXXII Congresso da Associação Latino-americana de Fabricantes de Refratários (ALAFAR), 7 a 10 de novembro de 2004.
- [34] Battagin, A.F. & Marciano Jr., E.; "Estudo de Incrustações de Fornos de Cimento: Uma Abordagem Mineralógica". Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1050 – 1078, Brasília, 1987.

- [35] Trojer, F.; "Deterioration of Cement Rotary Kiln Linings by Alkali Sulfides and Sulfates". *Ceramic Bulletin*, 47 [7], 630 – 634, 1968.
- [36] Battagin, I.L.S.; "Perfil do Emprego de Materiais Refratários na Indústria Brasileira de Cimento". *Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1079 – 1110, Brasília, 1987.
- [37] Norton, F.H.; "Spalling". *Refractories*, McGraw-Hill, New York, 1931; 3rd edition, 1949.
- [38] Pandolfelli, V.C.; "Fundamentos em Choque Térmico para Cerâmicas Técnicas e Refratários". Curso ministrado no 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.
- [39] Lee, W.E. & Moore, R.E.; "Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century". *Journal of American Ceramic Society*, 18 [6], 1385 – 1410, 1998.
- [40] Sakai, M.; "Fracture Mechanics of Refractory Materials". *Taikabutsu Overseas*, 8 [2], 4 – 12, 1988.
- [41] Kuennecke, M.; Wieland, K. & Faizullah, M.; "The Correlation Between Burning Zone Linings and Operation of Cement Rotary Kilns". *World Cement*, 17[6, 7, 8], 189 – 247, 1986.
- [42] Kunemann, H.; Neefe, H. & Naziri, M.; "Modern Refractory Solutions for Cement Kilns". *World Cement*, 27[6], 54 – 60, 1996.
- [43] Honda, T. & Ohta, S.; "Evaluation Techniques for Refractories Used in Rotary Cement Kilns". *Taikabutsu Overseas*, 17[4], 50 - 58, 1997.
- [44] Kajita, Y.; Kariya, S.; Kozuka, H.; Honda, T. & Ota, S.; "Development a Method for Quantitative Assessment of Flexibility and Its Application for Evaluating MgO-CaO-ZrO₂ Bricks". *Proceedings of UNITECR '97*, 337 – 345, 1997.
- [45] Klischat, H.J. & Weibel, G.; "Variation of Physical and Chemical Parameters as a Tool for the Development of Basic Refractory Bricks". *Proceedings of UNITECR '99*, 204 – 207, 1999.
- [46] Kingery, W.D.; "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Material". *Journal of American Ceramic Society*, 38 [1], 3 – 14, 1955.
- [47] Hasselman, D.P.H.; "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics". *Journal of American Ceramic Society*, 52 [11], 600 – 604, 1969.

- [48] Hasselman, D.P.H.; "Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock". *Journal of American Ceramic Society*, 46 [11], 535 – 540, 1963.
- [49] Hasselman, D.P.H.; "Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics: A Compendium". *Bulletin of American Ceramic Society*, 49 [12], 1033 – 1037, 1970.
- [50] Homeny, J. & Bradt, R.C.; "Thermal Shock of Refractories". Plenum Publishing Company, New York, Edited by Hasselman, D.P.H. & Heller, R.A., 1 – 21, 1980.
- [51] Rigaud, M.; Pandolfelli, V.C.; Allaire, C. & Ratle, A.; "Correlation Between Thermal Shock and Mechanical Impact Resistance of Refractories". *British Ceramic Transactions*, 96 [6], 225 – 230, 1997.
- [52] Oliveira, W.S.; "A Evolução do Revestimento Refratário na Indústria Cimenteira". *Refratários para Fornos de Cimento*, ABCP, São Paulo, 1997.
- [53] Watanabe, A.; "Magnesia-Chrome". *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Japan, 161 – 162, June, 1998.
- [54] Goto, K. & Lee, W.E.; "The "Direct Bond" in Magnesia Chromite and Magnesia Spinel Refractories". *Journal of American Ceramic Society*, 78 [7], 1753 – 1760, 1995.
- [55] Lee, W.E. & Zhang, S.; "Melt Corrosion of Oxide and Oxide-Carbon Refractories". *International Materials Reviews*, 44 [3], 77 – 104, 1999.
- [56] Kajita, Y.; Ozeki, F. & Honda, T.; "The Present and Future of Chrome-Free Linings for Rotary Cement Kilns". *Journal of the Technical Association of Refractories*, 20 [4], 266 – 270, 2000.
- [57] Kaneyasu, A.; "Trends of Basic Refractory Raw Materials – Magnesia Aggregate for Chrome-Free Bricks". *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, 20 [4], 245 – 248, 2000.
- [58] Takata, T.; Imai, K.; Tokunaga, K. & Umezawa, T.; "Magnesia-Spinel Brick with Stress Relaxation Capability for Tire Region of Cement Rotary Kiln". *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, 24 [3], 190 – 193, 2004.
- [59] Macey, C.L.; "Refractory Solutions for High Wear in Cement Kiln Transition Zones". *Proceedings of UNITECR '97*, 1625 – 1631, 1997.
- [60] Brown, J.; "Chrome-Free Basic Refractory Technology for the Rotary Cement Kiln". *Refratários para Fornos de Cimento*, ABCP, São Paulo, 1997.

- [61] Guo, Z.; "Technical Progress in Basic Refractories for Cement Rotary Kilns". Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 23 [4], 218 – 225, 2003.
- [62] Radovanovic, S.V.; "Reaction Behaviour of Spinel, Zirconia and Monocalcium Zirconate under Working Conditions of Cement Kilns". Proceedings of UNITECR '97, 1613 – 1623, 1997.
- [63] Nishio, H.; Iwado, H.; Hisamoto, T. & Ogata, M.; "Reaction Between Synthetic Spinel and CaO". Taikabutsu Overseas, 12 [3], 30 – 35, 1992.
- [64] Guo, Z.; Palco, S. & Rigaud, M.; "Reaction Characteristics of Magnesia-Spinel Refractories with Cement Clinker". Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2[4], 327-335, 2005.
- [65] Komatsu, H.; Arai, M. & Ukawa, S.; "Development of Magnesia-Spinel Bricks with High Resistivity Against Alkali Salts in Rotary Cement Kilns". Journal of the Technical Association of Refractories, 21 [3], 166 - 171, 2001.
- [66] Kawamoto, E.; Mimura, N.; Shima, K. & Loeffelholz, M.; "Improvement of MgO-CaO Brick for Cement Rotary Kilns by ZrO₂ Addition". Journal of the Technical Association of Refractories, 23 [4], 271 - 275, 2003.
- [67] Yoshida, T.; Wakamoto, E.; Ohara, M. & Ojima, T.; "Development of MgO-CaO Type Bricks for Sintering Zone of Cement Rotary Kiln". Taikabutsu Overseas, 16 [1], 45 – 49, 1996.
- [68] Kozuka, H.; Kajita, Y.; Tuchiya, Y.; Honda, T. & Ohta, S.; "New Kind of Chrome-Free (MgO-CaO-ZrO₂) Bricks for Burning Zone of Rotary Cement Kiln". Proceedings of UNITECR '93, 1027 – 1037, 1993.
- [69] Kozuka, H.; Tokunaga, K.; Ohno, M.; Nakano, Y. & Honda, T.; "Minimizing Structural Spalling of MgO-CaO-ZrO₂ Bricks for Cement Rotary Kilns Using Large Amounts of Waste". Proceedings of UNITECR '05, 711 – 714, 2005.
- [70] Radovanovic, S.V.; "The Reactions Between Zirconia from MgO-ZrO₂ Refractories and the Compounds of Portland Cement Clinker". Proceedings of UNITECR '95, 224 – 232, 1995.
- [71] Klischat, H.J. & Weibel, G.; "Variation of Physical and Chemical Parameters as a Tool for the Development of Basic Refractory Bricks". Proceedings of UNITECR '99, 204 – 207, 1999.
- [72] Samejima, A.; Arai, M.; Ukawa, S.; Sasaki, T.; Azuma, T.; Sakai, R. & Shikama, S. "Chrome-Free, Magnesia-Spinel Brick Used in Burning Zone of Cement Rotary

Kilns". Journal of the Technical Association of Refractories, 23 [4], 280 - 285, 2003.

[73] Ohno, M.; Tokunaga, K.; Tsuchiya, Y.; Mizuno, Y. & Kozuka, H.; "Applications of Chrome-Free Basic Bricks to Cement Rotary Kilns in Japan". Proceedings of UNITECR '03, 27 – 30, 2003.

[74] Contreras, J.E.; Castillo, G.A. & Rodríguez, E.A.; "About the Influence of Electrofused FeAl_2O_4 in a Refractory Based on MgO-CaZrO_3 by Sintering on This Properties". Proceedings of UNITECR '03, 651 – 654, 2003.

[75] Haber, R.A. & Anderson, R.M.; "Engineering Properties of Glass-Matrix Composites". Engineered Materials Handbook, Ceramic and Glasses, Vol. 4, 858 – 869, 1992.

[76] Selsing, J.; "Internal Stresses in Ceramics". Journal of the American Ceramic Society, Vol. 8, 419, 1961.

[77] Kingery, W.D.; Bowen, H.K. & Uhlman, D.R.; "Introduction to Ceramics". John Wiley & Sons, 1976.

[78] Fulrath, R.M.; "Internal Stresses in Model Ceramic Systems". Journal of the American Ceramic Society, 42 [9], 423 – 429, 1959.

[79] Marshall, D.B. & Ritter, J.E.; "Reliability of Advanced Structural Ceramics and Ceramic Matrix Composites – A Review". Ceramic Bulletin, 66 [2], 309 – 317, 1987.

[80] Larson, D.R.; Coppola, J.A.; Hasselman, D.P.H. & Bradt, R.C.; "Fracture Toughness and Spalling Behavior of High- Al_2O_3 Refractories". Journal of the American Ceramic Society, 57 [10], 417 – 421, 1974.

[81] Lutz, E.H.; Swain, M.V. & Claussen, N.; "Thermal Shock Behavior of Duplex Ceramics". Journal of the American Ceramic Society, 74 [1], 19 – 24, 1991.

[82] Evans, A.G.; "Toughening Mechanisms in ZrO_2 Alloys". Advanced in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, 193 – 212, 1984.

[83] Spriggs, R.M.; "Expression for the Effect of Porosity on the Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide". Journal of the American Ceramic Society, 12, 628 – 629, 1961.

[84] Evans, A.G. & Faber, K.T.; "Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials". Journal of the American Ceramic Society, 67 [4], 255 – 260, 1984.

- [85] Cichy, P.; "Fused Alumina Production". Electric Furnace Proceedings, 162 – 175, 1972.
- [86] Alper, A.M.; "Microstructures Developed from Fusion Casting". Ceramic Microstructures, Their Analysis, Significance and Production, 761 – 799, 1966.
- [87] Levin, E.M.; Robbins, C.R. & McMurdie, H.F.; "Phase Diagrams for Ceramists". American Ceramic Society, Vol III, 1975.
- [88] Saito, M.; Kinoshita, H.; Sasaki, K. & Sorimachi, K-I; "Influence of Microstructure of Alumina-Zirconia Grain on Thermal Shock Resistance of Refractories". Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 22 [3], 231 – 235, 2002.
- [89] Yamanouchi, S.; Inamura, Y.; Fukui, S.; Sugita, K. & Naruse, Y.; "The Fifties Anniversary Commemoration of TARJ – Japan as It is". Taikabutsu Overseas, 17 [2], 53 – 56, 1997.
- [90] Makino, H.; Mori, M.; Obama, T.; Nakamoto, K.; Tsuchinari, A. & Hirata, T.; "Properties of MgO – TiO₂ – Al₂O₃ Aggregates". Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 24 [3], 176 – 180, 2004.
- [91] Jung, J. & Jung, J.; "The Behavior of Pore Shape and Phase Change in MTA (MgO – TiO₂ – Al₂O₃) – SiO₂ – Al₂O₃ Porous Plug Refractory". Proceedings of UNITECR '03, 487 – 490, 2003.
- [92] Makino, H.; Mori, M.; Obana, T.; Nakamoto, K. & Tsuchinari, A.; "The Application of MgO – TiO₂ – Al₂O₃ Aggregates for Chrome-Free Refractories". Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 24 [4], 295 – 299, 2004.
- [93] Kim, D.; Uym, C. & Lee, S.; "The High-Temperature Properties of Basic Bricks for Cement Kilns with Fe₂O₃ Bearing Magnesia Clinker". Proceedings of UNITECR '03, 47 – 50, 2003.
- [94] Buchebner, G.; Molinari, T. & Harmuth, H.; "Magnesia-Hercynite Bricks – An Innovative Burnt basic Refractory". Proceedings of UNITECR '99, 201 – 203, 1999.
- [95] Souza Santos, P.; "Difração de Raios X". Ciência e Tecnologia de Argilas, 242 – 276, 1989.
- [96] NBR 8592, 1995; "Materiais Refratários Densos Granulados – Determinação da Densidade de Massa Aparente, da Absorção e da Porosidade Aparente".
- [97] Catálogo da Micromeritics – AccuPyc 1330 Pycnometer.

- [98] American Petroleum Institute; "Recommended Proppant Crush Resistance Test". Section 7, 14 – 16.
- [99] Goldstein, J.I.; "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists". Plenum Press, NY, 1994.
- [100] Catálogo da Philips Analytical – MiniPal.
- [101] Tokunaga, K.; Tsuchiya, Y.; Mizuno, Y. & Honda, T.; "Performance of Chrome-Free Bricks in Reducing with High SO_x Atmosphere in Burning Zone of Cement Rotary Kilns". Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 22 [4], 361 – 365, 2002.
- [102] NBR 6220, 1980; "Material Refratário – Determinação da Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente da Parte Sólida, Absorção de Água, Porosidade Aparente e Total".
- [103] Paiva, A.E.M. & Rodrigues, J.A.; "Projeto e Construção de um Equipamento para a Determinação do Módulo Elástico pelo Método de Ressonância de Barras". Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, CD-ROM, 2001.
- [104] Barnes, P.; Jeffery, J.W. & Sarkar, S.L.; "Composition of Portland Cement Belites". Cement and Concrete Research, 8[5], 559, 1978.
- [105] Zhmoidin, G.I. & Chatterjee, A.K.; "Conditions and Mechanism of Interconvertibility of Compounds 12CaO.7Al₂O₃ and 5CaO.3Al₂O₃". Cement and Concrete Research, [14], 386 - 396, 1984.
- [106] Zhmoidin, G.I. & Chatterjee, A.K.; "Sorptions of Gases by Crystalline and Molten 12CaO.7Al₂O₃". Cement and Concrete Research, [15], 442 - 452, 1985.
- [107] Gonçalves, G.E. & Bittencourt, L.R.M.; "The Mechanisms of Formation of Mayenite (C₁₂A₇) and the Quaternary Phase Q (Ca₂₀Al₂₆Mg₃Si₃O₆₈) of the System CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ in Magnesia-Spinel Bricks Used in the Burning and Transition Zones of Rotary Cement Kilns". Proceedings of UNITECR Congress, 138-141, Japan, October, 2003.
- [108] Kitai, T.; "Phase Diagrams of CaO/SiO₂ – Al₂O₃ – MgO Systems at Arbitrary CaO/SiO₂ Ratios". Taikabutsu Overseas, 10 [3], 163 – 167, 1990.
- [109] Grimshaw, R.W.; "The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials". Ernest Benn Limited, London, 1971.

- [110] Barsoum M.; "Fundamentals of Ceramics". McGraw-Hill International Ed., 1997.
- [111] Senz, St.; Blum, W. & Hesse, D.; "The Effect of Stress on Cubic-to-Tetragonal Phase Transitions in Mg_2TiO_4 and Mg_2GeO_4 Spinel Films". Philosophical Magazine A, 81 [1], 109-124, 2001.
- [112] Taylor, H.F.W.; "Cement Chemistry". Academic Press, 2^a ed, 1992.
- [113] Maki, I. & Kato, K.; "Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker". Cement and Concrete Research, [12], 93-100, 1982.
- [114] Maki, I. & Goto, K.; "Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker". Cement and Concrete Research, [12], 301-308, 1982.
- [115] Kihara, Y. & Uchikawa, H.; "A Formação de C_2S (shannonita) em Clínteres de Cimento Portland". Cerâmica, 32[200], 207 – 210, 1986.
- [116] Jost, K.H. & Ziemer, B.; "Relations Between the Crystal Structures of Calcium Silicates and their Reactivity Against Water". Cement and Concrete Research, 14[2], 177, 1984.
- [117] Bensted, J.; " γ -Dicalcium Silicate and its Hydraulicity". Cement and Concrete Research, 8[1], 73, 1978.
- [118] Kihara, Y.; "A Influência do Carvão Mineral nas Características do Clínter de Cimento Portland". Cerâmica, 31[189], 201 – 206, 1985.
- [119] Lee, F.C.; Banda, H.M. & Glasser, F.P.; "Substitution of Na, Fe and Si in Tricalcium Alumina and the Polymorphism of Solid". Cement and Concrete Research, [12], 237-246, 1982.