



ANA PAULA DE LANA VECCHIA

**TIJOLOS DE IMPACTO PARA PANEAS DE AÇO:
INFLUÊNCIA DO DESCANSO E QUANTIDADE DE RESINA
NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE TIJOLOS REFRAATÁRIOS
EM PRODUÇÃO INDUSTRIAL**

LAVRAS-MG

2020

ANA PAULA DE LANA VECCHIA

**TIJOLOS DE IMPACTO PARA PANEAS DE AÇO: INFLUÊNCIA DO
DESCANSO E QUANTIDADE DE RESINA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
TIJOLOS REFRAATÁRIOS EM PRODUÇÃO INDUSTRIAL**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso
de Engenharia de Materiais, para a obtenção
do título de Bacharel.

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo
Orientador

LAVRAS-MG

2020

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Vecchia, Ana Paula de Lana.

Tijolos de impacto para painéis de aço : influência do descanso e quantidade de resina nas propriedades físicas de tijolos refratários em produção industrial / Ana Paula de Lana Vecchia. - 2020.

74 p. : il.

Orientador(a): Leonardo Sant\Ana Gallo.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Materiais refratários. 2. propriedades físicas. 3. processamento de materiais cerâmicos. I. Gallo, Leonardo Sant\Ana. II. Título.

ANA PAULA DE LANA VECCHIA

**TIJOLOS DE IMPACTO PARA PANEAS DE AÇO: INFLUÊNCIA DO
DESCANSO E QUANTIDADE DE RESINA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
TIJOLOS REFRAATÁRIOS EM PRODUÇÃO INDUSTRIAL
IMPACT PAD BRICKS FOR STEEL LADLES: INFLUENCE OF AGING
AND RESIN CONTENT ON PHYSICAL PROPERTIES OF REFRACTORY
BRICKS IN INDUSTRIAL PRODUCTION**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Engenharia de
Materiais, para a obtenção do título de
Bacharel.

APROVADA em 23 de abril de 2020.

Profa. Dra. Camila Soares Fonseca

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Prof. Dr. Júlio César Ugucioni

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo

Orientador

LAVRAS-MG

2020

RESUMO

Os refratários usados em painéis de aço devem resistir a um dos maiores requisitos de toda a planta de produção de ferro e aço. São materiais muito suscetíveis a falhas que podem ser catastróficas. É importante então que as propriedades de um material refratário sejam maximizadas durante seu processamento, visando a redução de falhas e defeitos. Propriedades como a densidade e a porosidade são essenciais para o desempenho do material em serviço. Foi investigado o aumento de densidade volumétrica verde dos tijolos da zona de impacto de painéis de aço sem alteração da formulação de grãos do material, alterando somente a quantidade de resina e o tempo de descanso anterior a prensagem dos tijolos. Foram realizados testes variando a quantidade de resina entre 1,8% e 2,4%, e o tempo de descanso entre 0 e 96 horas. Para os primeiros testes com 1,8% de resina e variação do tempo de descanso, houve um aumento na densidade a verde, entre 0 e 48 horas de tempo de descanso, além do aumento da velocidade de ultrassom e redução da ocorrência de laminação. Não houve aumento significativo da média para maiores tempos de descanso. Para as misturas com 2% e 2,2% de resina e 0 horas de descanso não houve um aumento de densidade representativo. Entretanto, houve o aumento, com o tempo de descanso, da velocidade de ultrassom. O tempo de descanso, como investigado, aparenta possuir o efeito de redução de laminação para essa formulação de material refratário, e o aumento de resina pode auxiliar no aumento da densidade a verde, de acordo com os testes conduzidos. A porosidade aparente alcançou o valor típico para materiais usados nessa mesma aplicação, de 5% em média, com densidades próximas a $3,39 \text{ g/cm}^3$. Para a prensagem à vácuo, verificou um grande aumento de densidade, em especial para a quantidade de resina de 2,4%, alcançando o valor máximo de $3,44 \text{ g/cm}^3$. Os efeitos do tempo de descanso não foram verificados nesse processamento, não havendo diferença entre as médias. As porosidades alcançaram valores máximos entre $3,41$ e $3,44 \text{ g/cm}^3$ de densidade, média de 4,67%, e com altos valores de velocidade de ultrassom, acima de 2700 m/s. Este trabalho não avaliou outras propriedades dos refratários relacionadas à densidade e porosidade aparente, mas a possibilidade de realizar a manufatura desses refratários nessas especificações, mostrou que o processamento não é um limitante na produção desses materiais e que podem ser confeccionados tijolos para uma grande variação de parâmetros de acordo com a necessidade da aplicação.

ABSTRACT

Refractories used in steel ladles experience one of the greatest stresses compared from all the others in iron and steel plants. These are materials very susceptible to failure which can be catastrophic. It is very important to maximize the properties of the refractory during its processing, and the production of a material with reduced defects. Properties as density and porosity are essential for the material performance during heats. This research project investigated the increase in volumetric green density of steel ladles impact bricks without any changes in the materials composition such as grains content, only the quantity of phenolic resin and the aging of the mixtures before pressing. The resin content of the tests ranged from 1,8 to 2,4% and the aging between 0 and 96 hours. For the first test with 1,8% of resin and aging time variation, there was an increase of green density between 0 and 48 hours of aging, and increase of ultrasound velocity and reduction of lamination occurrence. There was no significant change between the means for longer time aged mixtures. For the 2 and 2,2% resin content mixtures without the aging, it was not verified a significant increase for the mean green density. There was however, an increase, for the aged mixtures, at the ultrasound velocity. The aging process, as investigated, seems to reduce the occurrence of lamination for this refractory composition, and the increase of resin content can increase the green density, according to the tests conducted. The apparent porosity reached lower values, next to values found in literature for bricks used in this application, with mean 5% apparent porosity after baking with the green density around 3,39 g/cm³. For the vacuum pressing, there was a greater increase of density for the mixtures with 2,4% resin content, reaching the maximum value of 3,44 g/cm³. There was not a statistical difference between the means for the vacuum pressed bricks with 2 and 2,2% of resin content, and none of the testing showed a statistical difference between the mean values for mixtures aged 0 and 48 hours before pressing. The apparent porosity reached the maximum values for this test between the densities of 3,41 and 3,44 g/cm³ with no sign of lamination, mean value of 4,67% and high values of ultrasound velocities, above 2700 m/s. The research did not investigate about the other properties affected by the green density and the apparent porosity, but the possibility of manufacturing refractories with theses specifications shows that processing is not a limiting factor in the production of these materials and impact pad bricks can be manufactured with a greater range of parameters according to the application necessity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Materiais refratários	11
2.2	Composição dos materiais refratários	12
2.2.1	Agregados	13
2.2.2	Ligantes	14
2.2.3	Carbono e aditivos	17
2.2.4	Porosidade	18
2.3	Propriedades físicas de materiais refratários	20
2.4	Processo de fabricação de materiais refratários	21
2.4.1	Produção de mistura	21
2.4.2	Prensagem	22
2.4.3	Cura em estufa	26
2.5	Materiais refratários no processo de fabricação do aço	27
2.5.1	Painéis de aço	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Mistura e procedimento para o descanso	30
3.2	Prensagem e inspeção a verde	32
3.3	Secagem em estufa	33
3.4	Medição de porosidade aparente	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Variação do tempo de descanso para a mistura com 1,8% de resina	38
4.2	Aumento da quantidade de resina e variação do tempo de descanso	45
4.3	Variação de resina e tempo de descanso na prensagem à vácuo	52
4.4	Considerações Finais	56

5 CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE A – Análise de variância para o teste com 1,8% de resina	64
APÊNDICE B – Análise de variância para o teste com 2% e 2,2% de resina ...	67
APÊNDICE C – Análise de variância para o teste com aplicação de vácuo.....	70
APÊNDICE D – Estatísticas das comparações entre os testes realizados.....	73

1 INTRODUÇÃO

O aço é um forte indicador de desenvolvimento econômico de um país. O Brasil é o 9º maior exportador de aço no mundo, de acordo com a World Steel Association (2019). Ainda de acordo com a associação, foram produzidas 34,7 milhões de toneladas de aço no ano de 2019, e que são aplicados principalmente nos mercados de construção civil - área que consome 51% de todo o aço produzido no mundo - automotivo, bens de capital, máquinas e equipamentos e utilidades domésticas e comerciais. Para que seja possível a fabricação desse commodity de suma importância, são necessários materiais que suportem as altas temperaturas de operação, tipicamente entre 1500°C e 1700°C. Para isso, são utilizados materiais refratários.

Os refratários são materiais não metálicos capazes de manter propriedades físicas e estabilidade química em ambientes de altas temperaturas. São essenciais para a indústria, e poucos processos industriais poderiam ser executados se os refratários não existissem. Entretanto, poucas pessoas entendem a importância desses materiais, especialmente por que não são voltados para o público geral, são fornecidos diretamente para outras indústrias, como metais, cimento, petroquímicas, energia e outros mercados.

A indústria do aço consome cerca de dois terços de todos os refratários produzidos no mundo. Em contrapartida, o total de refratários utilizados no processo de produção do aço constituem cerca de 10% do custo de transformação do aço. Atualmente, o consumo de refratários por tonelada de aço produzido totaliza cerca de 18 quilogramas por tonelada e o custo, aproximadamente 9 dólares por tonelada. Destes, os refratários mais caros são as painéis de aço que pode custar até 4 dólares por tonelada de aço produzido, cerca de 44% do custo total, e o consumo de até 10 quilogramas por tonelada de aço, segundo Vert (2016).

A principal razão para esse alto consumo e custo, é que as painéis de aço são as estruturas mais sujeitas a falha no processo produtivo do aço. Uma painel tende a falhar, na média, duas ou três vezes por ano em algumas das regiões de trabalho, seja o fundo, as paredes ou a linha de escória. Coincidentemente, é a estrutura de uma aciaria com mais riscos de acidente atribuídos no caso de falha, devido à temperatura do metal líquido em seu interior e a movimentação pela planta, levando o aço até o lingotamento ou tratamentos posteriores.

Uma das propriedades mais importantes dos refratários é sua porosidade, por que esse parâmetro é capaz de indicar diversos aspectos sobre o seu desempenho em serviço, como a resistência ao desgaste, corrosão e abrasão, resistência mecânica, resistência ao choque térmico, entre outras. Entretanto, a porosidade é uma propriedade que para ser medida, utiliza de ensaios destrutivos, e o custo de ensaios destrutivos aliados às necessidades estatísticas de verificação

do lote de produção, aumentam muito o custo do material para a indústria de fabricação de refratários. Um parâmetro comumente associado à porosidade do refratário, é a densidade volumétrica, por ser uma propriedade de fácil medição e um ensaio não destrutivo.

A densidade de um refratário é um dos parâmetros mais fundamentais dos materiais, definida como a quantidade de massa pelo volume, incluindo os poros. Essa propriedade pode ser relacionada para verificar a qualidade do material, aliada ao teste de velocidade de pulso de ultrassom para a detecção de defeitos, e é amplamente empregada na indústria de produção de refratários.

Este trabalho teve como objetivo verificar o aumento da densidade dos tijolos refratários empregados na zona de impacto de painéis de aço sem alteração na quantidade de matérias-primas do material, somente a quantidade de resina utilizado. Foi verificado também o efeito do descanso da mistura na densidade a verde e o efeito da aplicação de vácuo durante a compressão do tijolo no aumento de densidade a verde do material. Foram realizados testes variando a quantidade de resina entre 1,8 e 2,4% em massa, e o tempo de descanso entre 0 e 96 horas. A partir dessas técnicas de processamento, foi investigada a redução na porosidade aparente curada e após sinterização desses materiais com a variação de densidade a verde, relacionando a esses parâmetros como um indicativo de qualidade do material refratário, aliada à verificação do ultrassom para detecção de defeitos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais refratários

Os materiais refratários são aqueles compostos por matérias-primas, normalmente não metálicas, de alto ponto de fusão, capazes de suportar e não deteriorarem quando em contato com gases ou líquidos corrosivos em alta temperatura. Os mercados que mais adotam este tipo de material cerâmico são os de fusão de metais, como ferro e cobre, produção de vidro, refino de petróleo e conversão de energia. As temperaturas típicas de trabalho em estruturas de siderurgias e aciarias, por exemplo, são entre 1590°C e 1700°C (SURENDRANATHAN, 2015).

São os materiais que possibilitam o trabalho em altas temperaturas, projetados com o controle de diversas propriedades, como a permeabilidade, condutividade térmica, capacidade calorífica, condução elétrica, propriedades mecânicas, expansão térmica, resistência a corrosão, abrasão e erosão. Os refratários não só servem como uma barreira entre o interior quente e o exterior, contendo o calor dentro da estrutura, mas são essenciais nos casos onde corrosão e erosão são inerentes ao processo (CARNIGLIA e BARNA, 1992). A contenção do processo é de suma importância dentre as funções de um refratário, por que qualquer falha nestes pode causar acidentes graves para o processo, para a planta de produção e seus funcionários. A corrosão e erosão aumentam significativamente com a temperatura, e os refratários devem resistir a esses ataques, mantendo suas resistências mecânicas a quente. A qualidade do refratário contribui para a qualidade do produto final produzido, em questão de composição e quantidade de inclusões devido à erosão (VERT, 2016).

Esses materiais podem ser classificados de acordo com diversos parâmetros desde sua composição química até a fabricação e aplicação. Refratários podem ser isolantes térmicos para conter o calor dentro da estrutura, com maior volume de poros e baixa condutividade térmica, ou de trabalho, projetados para resistir a corrosão e erosão causada pelo contato com fluidos quentes. Além disso, podem ser classificados por seu método de fabricação, em duas principais classes, os conformados e os monolíticos. Entre os monolíticos estão os concretos, os cimentos e massas plásticas, que são fabricados como misturas de pós e grãos e preparados na aplicação para o uso, ou somente conformados durante a aplicação. Nos conformados estão os tijolos e diversos formatos especiais, que são fabricados já no formato que serão utilizados (GUPTA, 2016).

As principais aplicações destes materiais estão em fornos. Entretanto, também se tem aplicação de refratários em incineradores, reatores, caldeiras, torres de destilação e várias outras estruturas onde requer-se a contenção de materiais em altas temperaturas. Uma mesma estrutura normalmente combina diversos tipos de refratários em diferentes regiões, seja para conter o processo e o calor ou para segurança (CARNIGLIA e BARNA, 1992). Cada processo que requer refratários tem seus requerimentos específicos de temperatura, porosidade e resistências térmicas e mecânicas. Na indústria do ferro e aço, por exemplo, cada estrutura tem seus requerimentos específicos de acordo com a composição do ferro ou aço no estágio de processamento. Na indústria do alumínio, as temperaturas são mais baixas, mas o refratário deve ter baixa molhabilidade por alumínio líquido para evitar a infiltração. Na indústria do vidro, que os tanques devem ser de extrema baixa porosidade, sendo utilizados os refratários eletrofundidos (SURENDRANATHAN, 2015).

Ao selecionar um refratário para uma determinada aplicação, são necessários observar alguns parâmetros essenciais. A temperatura de trabalho, a carga aplicada, a acidez ou basicidade do ambiente, o nível de abrasão, a estabilidade da condição térmica, o fluxo de transferência de calor e o custo (GUPTA, 2016). A demanda por refratários com maior custo-benefício está cada vez maior. Para que isso aconteça, os refratários devem ser cuidadosamente estudados para garantir que estão adequados para a aplicação que se destinam (SURENDRANATHAN, 2015). A qualidade de um refratário não depende de nenhuma propriedade em específico, mas da combinação de diferentes propriedades. Isso definirá se um refratário é o ideal para determinada aplicação. Cada uma das propriedades de um refratário, sejam físicas, mecânicas, termomecânicas, abrasivas ou corrosivas, depende do conjunto de matéria-prima, processamento e condições de trabalho (SARKAR, 2017).

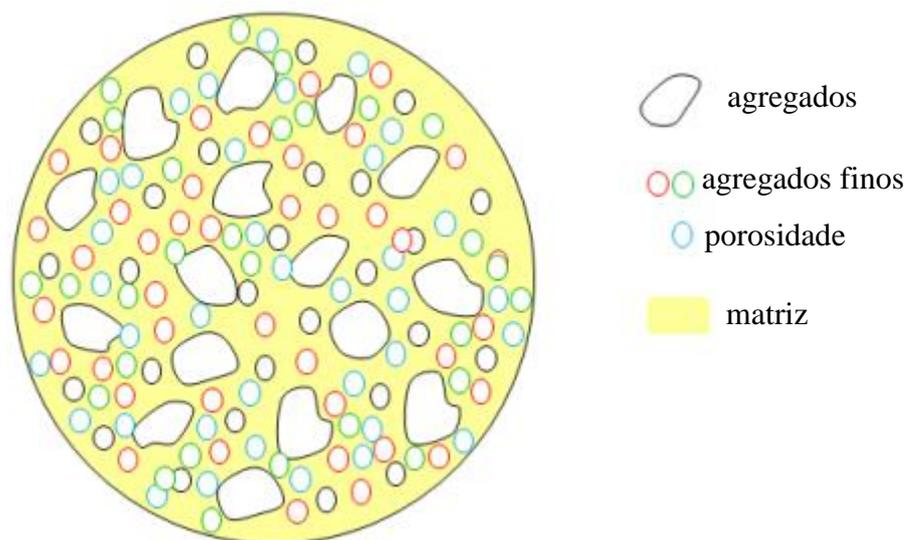
2.2 Composição dos materiais refratários

As matérias-primas podem compor entre 40 a 80% do custo de um refratário. Isso por que elas controlam algumas propriedades, como temperatura de fusão, amolecimento, distribuição granulométrica e resistências a corrosão (VERT, 2016). São compostos no geral de combinações complexas de materiais cristalinos, dentre estes óxidos, carbetos, carbono e grafite. Além disso, é necessário que uma força de coesão entre esses óxidos seja aplicada. Esses materiais podem ser eletrofundidos, dispensando um ligante, ou unidos por um ligante que assegurará uma ligação entre os grãos do refratário. Por fim, são adicionados aditivos, que fornecerão propriedades extras para o refratário final, como aumento de refratariedade,

resistência mecânica a quente, resistência a corrosão, abrasão e erosão, choque térmico, e outras (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

O refratário pode ser constituído de um único óxido, como o óxido de magnésio, uma única fase com mais de um óxido, como o espinélio ($MgO.Al_2O_3$) ou uma mistura de vários minerais, que é o caso da maioria dos refratários. No geral, são compostos por quatro principais componentes: os agregados, os agregados mais finos, a matriz e os poros (VERT, 2016), como mostrado na figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura geral de um refratário com os agregados grossos e finos, a porosidade e matriz.



Fonte: VERT (2016)

2.2.1 Agregados

Os agregados em um material refratários normalmente são um ou mais minerais não-cristalinos ou cristalinos, responsáveis por dar ao produto suas principais propriedades, como a refratariedade e propriedades mecânicas. Normalmente constituem cerca de 70 a 100% do produto, sendo introduzido em diferentes proporções de diferentes granulometrias, normalmente entre 150 μm e 25 mm (BOCH e NIÈPCE, 1988; VERT, 2016).

São poucos os materiais de alto ponto de fusão encontrados em abundância na crosta terrestre que sejam ideais para a produção de refratários. Dentre eles estão compostos de silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo e zircônio, que são encontrados nas formas de aluminossilicatos, magnésia, dolomita, cromita, zircônia e outros, que são adicionados ao material refratário como uma mistura de diferentes quantidades e composições para alcançar a

propriedade desejada. Essa mistura de grãos e pós são grandes responsáveis pela porosidade final do refratário (SURENDRANATHAN, 2015)

Os agregados podem ser divididos em duas categorias: agregados naturais ou sintéticos. Os agregados naturais possuem menor custo, mas são encontrados em menor pureza, como bauxita, andalusita, chamote, argilas, e normalmente são processados para alcançar parâmetros de pureza desejáveis. Já os agregados sintéticos possuem maior custo e maior pureza, como alumina tabular, eletrofundida ou calcinada, mulita eletrofundida e óxido de magnésio eletrofundido (BOCH e NIÈPCE, 1988).

2.2.2 Ligantes

Os ligantes são elementos que garantem a união entre os componentes do refratário, desde a temperatura ambiente até as temperaturas de serviço e durante todo o tempo de vida do material. São adicionados como parte da matriz e geralmente em pequenas quantidades. Existem quatro principais classes de ligantes, os cerâmicos, hidráulicos, minerais e orgânicos (BOCH e NIÈPCE, 1988).

No grupo dos ligantes cerâmicos estão as reações ocorrem em altas temperaturas com a sinterização do material cerâmico e variam de acordo com a origem mineralógica da matéria-prima as reações envolvidas. Os ligantes hidráulicos são aqueles que dependem da hidratação de um componente, como por exemplo o aluminato de cálcio, que forma os cimentos. Este é um método de ligação a frio. O refratário pode conter alto teor de cimento, ou seja, acima de 30% da composição, médio teor, entre 2% e 10%, ou ultrabaixo teor de cimento, abaixo de 2%. Os ligantes minerais são aqueles que unem os refratários por meio de reações químicas complexas, como a formação de géis, por exemplo. Esses minerais são, normalmente, não refratários e são adicionados em menos de 5% de volume do refratário (BOCH e NIÈPCE, 1988).

Os ligantes orgânicos são ligantes de baixa temperatura. Os mais utilizados são os ligantes carbonáceos, como o piche de alcatrão e resinas termofixas. Dentre os ligantes orgânicos não carbonáceos, tem-se derivados de celulose, mas esses possuem aplicações mais específicas. Ligantes orgânicos não suportam a temperatura de trabalho dos refratários, sendo degradados e deixando na porosidade do refratário resíduos de carbono, o que melhora propriedades como a resistência a corrosão. Para que eles endureçam, é necessário aplicar temperatura para que haja a polimerização, no caso de resinas, ou a reticulação, no caso do piche de alcatrão (BOCH e NIÈPCE, 1988).

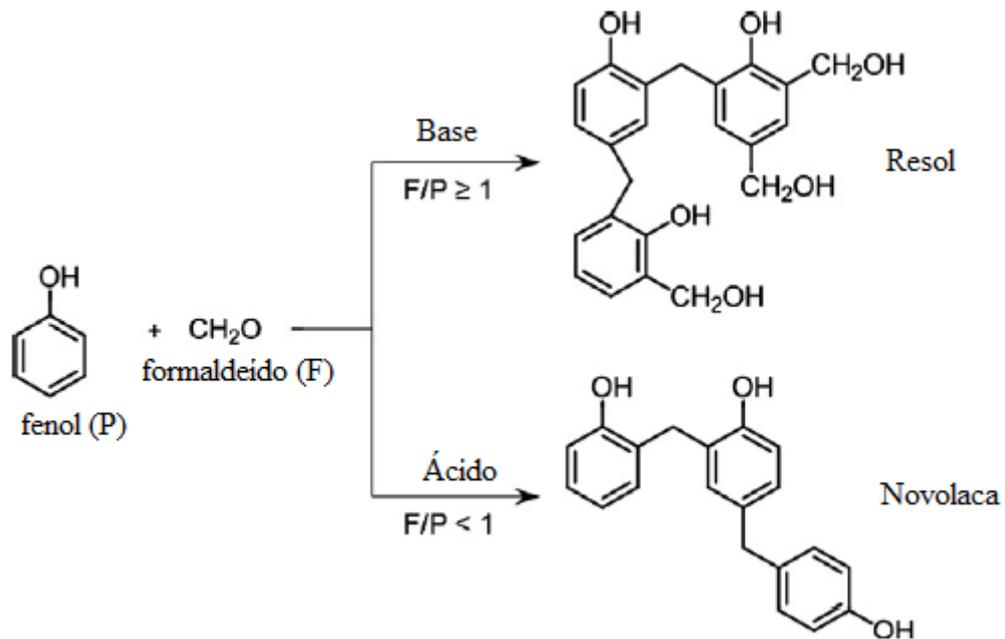
O piche de alcatrão foi o primeiro ligante utilizado para produzir refratários, por ser uma fonte de carbono grafitizável – após a pirólise, o carbono restante possuía uma estrutura cristalográfica mais próxima do grafite, e por que possuem uma alta fixação de carbono de até 50% em peso. Mas o piche de alcatrão, com ponto de amolecimento entre 80 e 90°C, precisava ser processado em temperaturas próximas a 150°C para garantir a viscosidade e termicamente tratados entre 350 e 400 °C para manter as peças conformadas. Para contornar o problema das temperaturas, era adicionado enxofre ao piche (SCHULLE e ULBRICHT, 1992). Devido ao forte apelo ambiental das últimas décadas, o piche de alcatrão foi lentamente substituído pelas resinas, devido à emissão de poluentes e tóxicos cancerígenos que contaminava o ambiente de trabalho (PANDOLFELLI e BITTENCOURT, 2013).

As resinas fenólicas têm grandes vantagens em relação ao piche: baixa emissão de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos durante sua pirólise, alta resistência mecânica ao refratário após sua cura, redução da porosidade do refratário, permitem que o processo de mistura possa ser realizado a frio, permitem um maior teor de sólidos na composição do refratário e após curadas não adquirem plasticidade até a temperatura de pirólise, mantendo a forma do refratário até a aplicação final, capazes de conferir uma alta resistência mecânica ao tijolo a verde e colaborar com a redução da porosidade do refratário (PANDOLFELLI e BITTENCOURT, 2013).

São materiais sintéticos, orgânicos de baixo peso molecular e que quando submetidos a condições específicas – temperatura ou aditivos específicos chamados agentes de cura – dão origem à polímeros termofixos com alta densidade de ligações cruzadas. O polímero termofixo é o responsável pela alta rigidez e estabilidade, tornando-os insolúveis e infusíveis. Quando submetidos à altas temperaturas, como as temperaturas de operação em siderúrgicas e aciaria, esse polímero se degrada deixando carbono amorfo no material refratário, razão pela qual estas são classificadas como fontes de carbono não-grafitizável (PANDOLFELLI e BITTENCOURT, 2013).

Dentre os principais tipos de resinas fenólicas estão a Resol e a Novolaca. Estas são obtidas por reações de condensação entre fenóis e formaldeídos. Em condições alcalinas, onde a razão de formaldeído para fenol (F/P) é maior ou igual a 1, tem-se a formação de resinas do tipo Resol, enquanto em meios acídicos, onde a razão F/P é menor que 1, tem-se a formação de resinas Novolacas (PILATO, 2013), como mostra a figura 2.2.

Figura 2.2 – Esquema da condição de formação de resinas fenólicas Resol e Novolaca a partir de fenol e formaldeído.

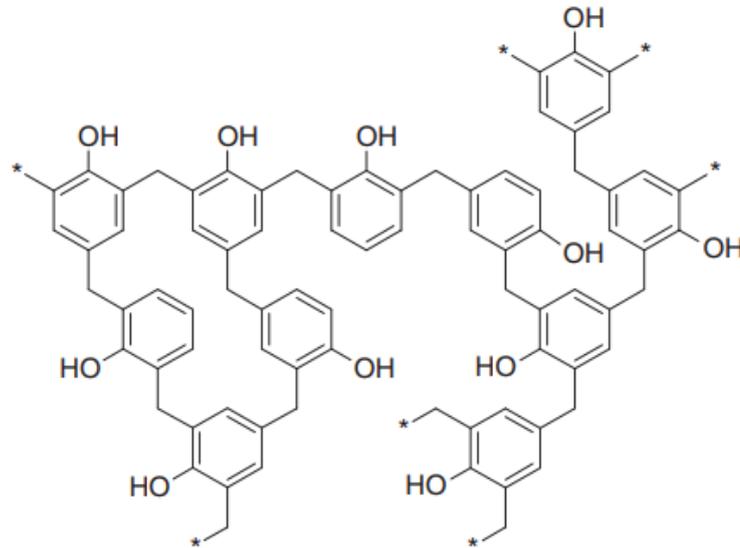


Fonte: Pilato, 2013 (adaptado).

O principal subproduto da reação de condensação da Novolaca é a água. Como a Novolaca é constituída por cadeias com em média 6 núcleos aromáticos, é um material hidrofóbico e diferente da Resol, não é solubilizada por água. Resinas Novolacas puras encontram-se no estado sólido. Para que sejam trabalhadas como ligantes em refratários, estas são diluídas em solventes orgânicos para controle da viscosidade. Uma menor viscosidade proporciona maior compressibilidade e facilidade no processo de mistura e conformação. Para as novolacas, os solventes mais utilizados são a acetona, metanol, etanol, isopropanol, N,N-dimetilformamida, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, 1-butanol, metil-etil-cetona, clorofórmio, cloreto de metila e dimetilsulfóxido (PANDOLFELLI e BITTENCOURT, 2013).

As resinas novolacas são pré-polímeros que requerem condições ideais de temperatura e um agente de cura para se tornarem uma resina termofixa. Normalmente, o agente utilizado é a hexametiltetraamina – HMTA. A função desse agente de cura é a reticulação, a ligação entre os grupos metilenos criando uma rede entre os grupos fenol (MAJI, URAKAWA e INOUE, 2014). Um esquema dessa reação é mostrado na figura 2.3.

Figura 2.3 – Resina fenólica termofixa formada pela reticulação da Novolaca a partir dos grupos metileno.



Fonte: Maji, Urakawa e Inoue, 2014.

A resistência mecânica do refratário após a cura é maior para o caso das resinas fenólicas e a resistência a laminação também, que é causada em especial pela presença do grafite em flocos. Entretanto, é necessário que essas resinas sejam aquecidas até a temperatura de aproximadamente 200°C para que ocorra a reticulação, criando uma rede de cadeias carbonáceas que mantém o refratário coeso (SARKAR, 2017).

Materiais com alto teor de carbono não devem ser submetidos à sinterização sob altas temperaturas em atmosferas oxidantes. A partir de 400°C o grafite, principal alótropo do carbono usado em refratários, começa a oxidar na presença de oxigênio formando CO₂. A resistência dos materiais conformados deve ser obtida então a partir de ligantes. Resinas e ligantes orgânicos são amplamente utilizados em materiais refratários que contém carbono para conferir resistência a verde por que, além de serem uma fonte adicional de carbono para o produto final, não influenciam na refratariedade da formulação (PANDOLFELLI et al., 2015).

2.2.3 Carbono e aditivos

Os aditivos têm a função de reforçar características dos produtos acabados, como a refratariedade, resistência mecânica a quente, resistência a corrosão, abrasão e choque térmico, aumentar compactação e reduzir porosidade, entre várias outras propriedades (BOCH e NIÈPCE, 1988).

Para refratários que contém carbono, é muito importante a adição de antioxidantes. Estes aditivos possuem três principais funções, atuar como formadores preferenciais de óxidos, evitar a penetração de oxigênio pelos poros e permitirem a formação de camadas densas na superfície por meio da oxidação (VERT, 2016).

A oxidação do carbono pode ser direta ou indireta. Oxidação direta ocorre em temperaturas próximas a 400°C e nela o carbono é oxidado pelo oxigênio contido na atmosfera formando dióxido de carbono. A oxidação indireta ocorre geralmente acima de 1400°C onde o carbono é oxidado a partir do oxigênio dos óxidos contidos no refratário ou na escória, como o óxido de ferro (FeO). Em ambos os casos o refratário adquire maior porosidade, o que reduz sua resistência mecânica e a corrosão. Os antioxidantes são comumente ligas metálicas em pó que protegem o carbono da oxidação ao oxidarem primeiro. Os antioxidantes mais comuns são o alumínio, silício e magnésio, ou carbetos de boro (B_4C) ou carbetos de silício (SiO_2) (VERT, 2016).

O carbono é um material crucial para materiais de uso na siderurgia e aciaria devido a sua característica de baixa molhabilidade e elevada resistência ao choque térmico. Entretanto, o carbono tende a oxidar em altas temperaturas e atmosferas oxidantes, que são comumente empregadas em escalas industriais. O alótropo do carbono que possui maior resistência a oxidação é o grafite, portanto é o material mais utilizado para esse tipo de aplicação e além disso ele tem as funções de preencher os poros entre os grãos e produzir uma estrutura compacta, aumentar a resistência a corrosão por metal ou escória e reduzir a penetração destes no refratário e reduzir o lascamento por variação de temperatura (SARKAR, 2017).

2.2.4 Porosidade

A compactação das partículas durante a conformação de um refratário a verde irá determinar a microestrutura do refratário final, como a porosidade, tensões residuais e trincas, caso a compactação não seja homogênea. A compactação da mistura depende da distribuição das partículas do refratário, seja ela monomodal, bimodal ou multimodal, além da forma das partículas (BOCH e NIÈPCE, 1988)

As porosidades típicas de refratários estão entre 5 e 20%. Todos os refratários possuem poros, falhas na estrutura e microtrincas, que são muito importantes de serem consideradas quando o refratário está em serviço. Agentes agressivos podem penetrar no interior do refratário por meio da porosidade, isso sem contar que grande parte das propriedades dos refratários estão

diretamente relacionadas com a porosidade, como as propriedades mecânicas, isolamento térmico e resistência a choque térmico (VERT, 2016).

Os materiais refratários são formados por partículas soltas e grãos, induzindo a formação de porosidade no interior do material, sem que haja uma fase líquida em quantidade significativa para preenchê-la como é o caso de materiais vítreos e metais. A porosidade de um material é a razão de volume de poros pelo volume do material, e pode ser de diversos tamanhos, formas e distribuições, podendo chegar a 90% da composição de um refratário. Essa propriedade controla muitas das propriedades dos materiais refratários, além de classificar o refratário para uma determinada aplicação (SARKAR, 2017; SURENDRANATHAN, 2015).

A porosidade de um refratário é uma das principais características para distinguir um refratário de trabalho de um refratário isolante. Esse parâmetro pode ser controlado pela distribuição granulométrica das matérias-primas, em especial os grãos, a quantidade, natureza química e tamanho de cada constituinte da matriz, detalhes da moldagem e aplicação do refratário em seu local de trabalho, por meio da reologia da massa plástica e tensões de cisalhamento aplicadas na compactação, e na experiência térmica na qual o refratário será utilizado, sendo exposto às condições de expansão e retração de vários de seus constituintes (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

A porosidade pode ser de dois tipos diferentes. A porosidade aberta é aquela encontrada na superfície do material conformado, e como a superfície é a parte do refratário que entra em contato com o fluido aquecido, sua determinação é essencial. Esta também é conhecida como porosidade aparente. A porosidade fechada é aquela que não é visível, a menos que a amostra seja rompida. Elas são cercadas por todos os lados, e são importantes para a condutividade térmica, resistência mecânica e densidade do material (SARKAR, 2017).

A porosidade aparente é definida como a razão do volume dos poros da superfície pelo volume total da amostra. Uma baixa porosidade aparente previne que o líquido aquecido em contato com o refratário penetre em seu interior, diminuindo o tempo de vida do refratário. Além disso, um grande volume de pequenos poros é preferível a um pequeno volume de grandes poros, por degradarem menos com a ação química e erosiva do fluido em contato. O aumento dos poros nos materiais refratários possui algumas consequências no material final, como baixa condutividade térmica, baixa resistência mecânica, baixa resistência à corrosão, abrasão e desgaste, alta permeabilidade (SARKAR, 2017).

2.3 Propriedades físicas de materiais refratários

As propriedades físicas dos materiais são propriedades que representam o estado de um sistema físico e não mudam a identidade do material. Elas são utilizadas para acompanhar as transformações de um material ao longo de seu processamento, já que não envolvem mudanças químicas na amostra. As mais importantes dessas propriedades para materiais refratários são a porosidade aparente e densidade volumétrica (SARKAR, 2017).

A densidade é uma das propriedades mais fundamentais de todos os materiais. A densidade volumétrica é definida como a razão entre sua massa e o volume, incluindo seus poros. Os materiais refratários são materiais essencialmente porosos, portanto, maior densidade volumétrica para um mesmo material implica em menor porosidade (SARKAR, 2017). A porosidade pode ser de dois principais tipos, aberta e fechada. A densidade volumétrica não diferencia o tipo de porosidade. Entretanto, sua medida é muito simples, medindo a massa do tijolo e suas dimensões, para calcular o volume (SURENDRANATHAN, 2015). Como a densidade volumétrica em si não fornece muitas informações do material, que pode ter suas propriedades afetadas pelo empacotamento de partículas, porosidade, densidade dos componentes individuais e outras, é uma medida interessante de ser tomada em conjunto com a porosidade (VERT, 2017).

A porosidade é um parâmetro de controle importante nos refratários, que controla diversas propriedades. Para aferir a porosidade de um refratário, é necessário medir sua massa seca, imergi-lo em um líquido e medir a massa do corpo molhado pelo líquido. Dessa maneira é possível medir sua porosidade aparente, ou seja, os poros na superfície do material. Os poros fechados não são mensurados nessa técnica de medição, por não entrarem em contato com o líquido. Para a porosidade após sinterização, é necessário aquecer o corpo de prova e então fazer o procedimento de teste em temperatura ambiente (VERT, 2017).

Quando verificando as propriedades e defeitos em materiais em produção industrial para confiabilidade na performance, em sua grande maioria, são utilizados ensaios destrutivos. Entretanto, os custos derivados das análises estatísticas são a principal razão pela qual técnicas não-destrutivas são consideradas para verificar laminação e outros defeitos. Uma maneira de verificar a presença desse defeito é por meio da técnica de velocidade do pulso de ultrassom (ROMAGNOLI et al., 2007).

A velocidade de um pulso de ultrassom viajando por um material depende da densidade, das propriedades elásticas e as diferentes fases presentes no material, portanto, esta pode ser usada para determinar a qualidade do material medido. O teste de ultrassom é usado para medir

módulo elástico, propriedades mecânicas e a presença de defeitos em materiais cerâmicos em geral, como concretos e refratários (ROMAGNOLI et al., 2007).

Para medir a velocidade de onda de ultrassom, são utilizados dois transdutores, um que gera o pulso ultrassônico e um que o recebe. Cada transdutor é posicionado de um lado do material e o sinal gerado é o tempo de trânsito do pulso de um transdutor ao outro. Esse método é capaz de detectar ar, como em trincas e fissuras, no trajeto entre um transdutor e outro, já que a onda de ultrassom é mais veloz em materiais sólidos que no ar. Entretanto, alguns problemas desse método de medição são o contato entre os transdutores e o material, a variação entre medições realizadas por diferentes pessoas devido à pressão aplicada no contato, o alinhamento entre os transdutores e a seleção da frequência correta para a aplicação, que para materiais cerâmicos está entre 150 e 500 kHz (ROMAGNOLI et al., 2007).

2.4 Processo de fabricação de materiais refratários

O processamento de materiais refratários está muito sujeito a alterações em vários pontos do processo: nas matérias-primas, especialmente se estas forem naturais, nos particulados, que podem possuir diferentes tamanhos e distribuições granulométricas, no controle de transformação de fases em altas temperaturas e composição e microestrutura finais e na compactação anterior à queima, tudo isso transformando a garantia da qualidade em um processo desafiador (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

2.4.1 Produção de mistura

O processo de mistura do material refratário afeta muito o resultado do produto final. Essa etapa é responsável pela uniformidade de mistura e a segregação dos componentes adicionados à batelada, maximizando as reações interfásicas durante a sinterização, a ação do ligante e a uniformidade das propriedades do material (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

A mistura pode ser seca ou úmida. O processo a seco é mais utilizado para monolíticos e argamassas, mas é um método ineficiente de desaglomeração das partículas mais finas e não provém uma boa uniformidade para misturas com uma extensa faixa de tamanhos de partículas de densidades diferentes (CARNIGLIA e BARNA, 1992). Partículas cerâmicas tendem a aglomerar com a ação de forças de Van Der Waals. Essas aglomerações devem ser evitadas por que geram heterogeneidades no empacotamento de partículas, causando defeitos no material durante a prensagem e aumentando a porosidade (BOCH e NIÈPCE, 1988).

As misturas à úmido possuem diversas vantagens sobre as misturas a seco e é o processo mais comum para a produção de refratários. Elas providenciam uma mistura mais uniforme, possibilitam a mistura de constituintes coloidais, permitem a infiltração e revestimento de fluidos em todas as partículas, iniciam reações superficiais entre sólidos e líquidos e providenciam uma reologia adequada para a conformação (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

O tipo de misturador utilizado e processo de mistura são específicos para cada tipo de material e ligante utilizado. É um processo que deve ser adaptado para obter-se a reologia da mistura final adequada ao processo de conformação posterior. É normal que haja uma adequação da razão de líquidos e sólidos durante a fabricação, e pode ser necessário o descanso da mistura para estabilização, ou a transferência rápida para evitar o envelhecimento, como é um caso de misturas com piche de alcatrão ou cimentos hidráulicos (CARNIGLIA e BARNA, 1992).

O descanso tende a explicar o fenômeno na qual é observável uma mudança de propriedade do polímero como uma função do tempo de armazenamento, à temperatura constante, sem tensões aplicadas e sob nenhuma influência externa. Essas mudanças são tanto microestruturais quanto macroestruturais, em quesitos tanto de espectroscopia e espalhamento, quanto volume específico, entalpia e resposta mecânica (HUTCHINSON, 1992).

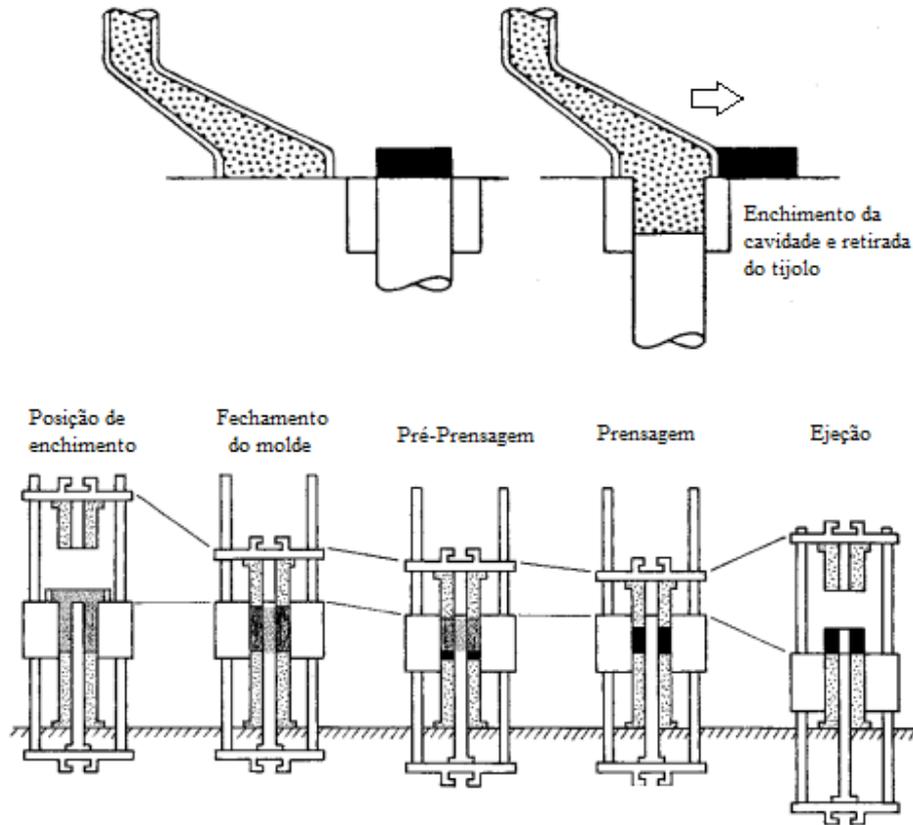
Esse descanso é caracterizado como físico para criar uma distinção entre sua contraparte química ou biológica: no caso do físico não ocorrem mudanças na estrutura química do material, como ruptura de ligações químicas, e as mudanças das propriedades são reversíveis. A situação mais comum de ocorrência do fenômeno é, mas não exclusivamente, em polímeros amorfos que se encontram acima da temperatura de transição vítrea, podendo manifestar como uma redução na entalpia do material. Como esse fenômeno ocorre isoladamente de interações do ambiente externo, a força motriz para as mudanças de propriedade deve ser devido ao estado de não-equilíbrio do material, e os requisitos termodinâmicos para aproximar do equilíbrio. As mudanças causadas pelo descanso têm efeito direto em qualquer propriedade que é uma função da mobilidade molecular (HUTCHINSON, 1992).

2.4.2 Prensagem

A prensagem é o processo de compactar e conformar simultaneamente um material em pó ou granulado. É o processamento mais utilizado devido à alta produtividade e à baixa variação dimensional das peças conformadas após a secagem. Esta pode ser de diversas maneiras, variando o molde, as temperaturas empregadas, direção de aplicação da pressão, mas

o método mais comum é a prensagem uniaxial a seco. Na prensagem a seco, são considerados três principais estágios: o preenchimento da cavidade do molde, a compactação e conformação e a ejeção (REED, 1995). O processo está representado na figura 2.4.

Figura 2.4 – Processo de prensagem uniaxial a seco com ejeção e retirada da peça.

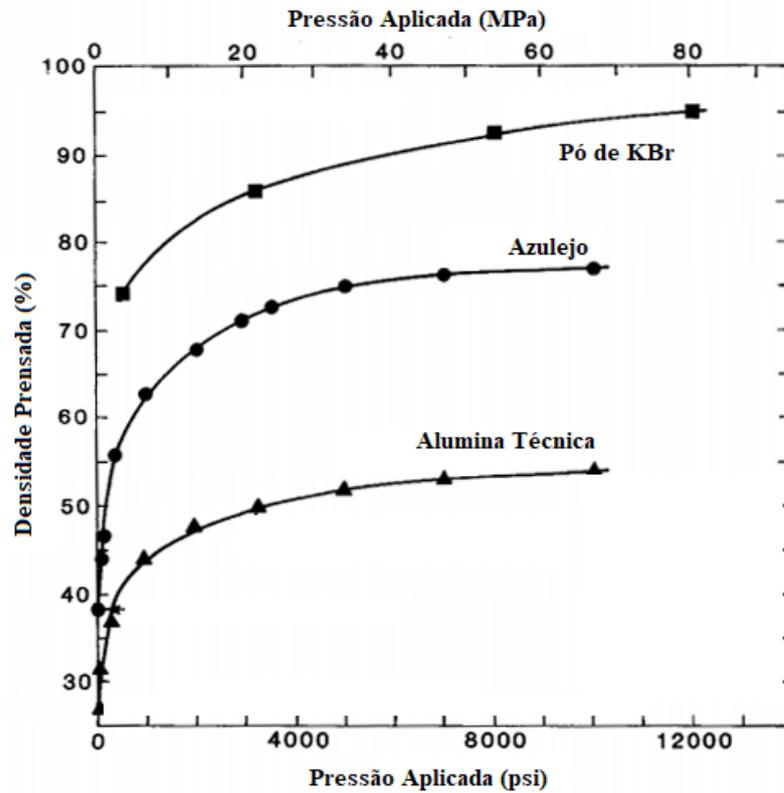


Fonte: REED (1995).

A mistura adicionada ao molde, quando uma mistura com grânulos e ligantes orgânicos, formam uma massa de baixa fluidez e levemente coesa. Ela é adicionada ao molde por meio de um carro de pesagem e é medido seu volume. O molde e o punção são coordenados para induzir a formação de vácuo dentro da cavidade e auxiliar na acomodação da massa na cavidade do molde. A prensagem do material tem uma grande influência na forma final do refratário e a microestrutura (REED, 1995).

A taxa de densificação da massa durante a prensagem é alta, inicialmente, mas com o aumento da pressão, a taxa decai. Inicialmente a pressão é transmitida na massa pelo contato entre os grãos. Os grãos começam a se deformar com o aumento da pressão e com o deslizamento e rearranjo das partículas misturadas com o ligante (REED, 1995). O efeito dessa variação na densidade é mostrado na figura 2.5.

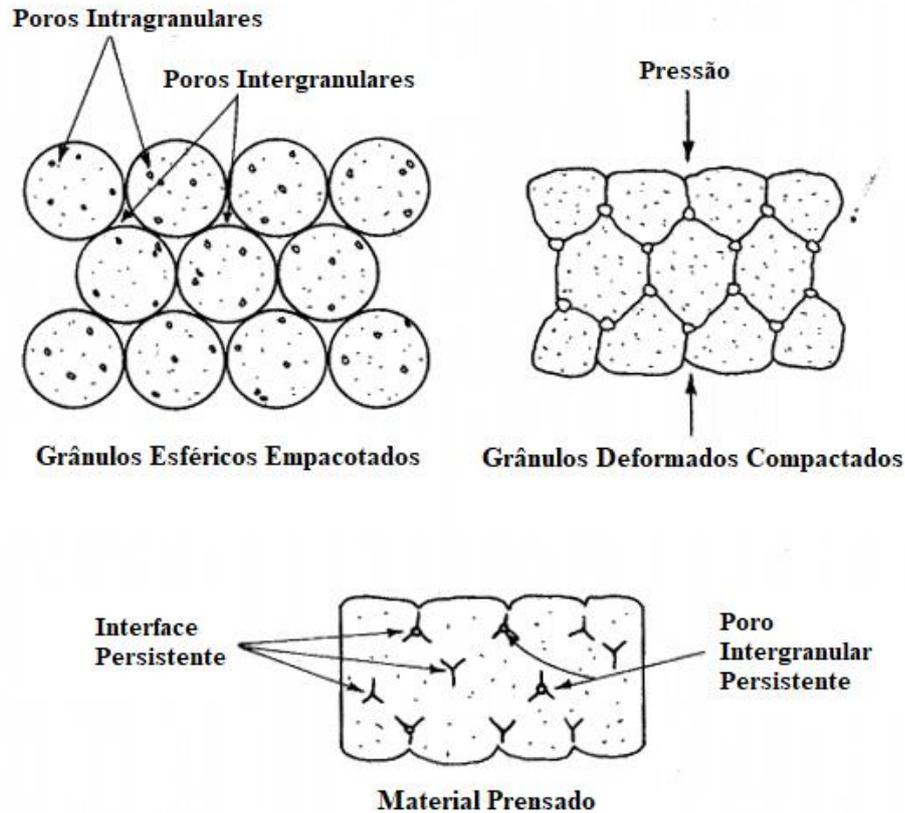
Figura 2.5 – Aumento da densidade com o aumento da pressão aplicada para materiais cerâmicos.



Fonte: REED (1995).

A deformação dos grãos reduz a porosidade intergranular e aumenta o número e área dos contatos intergranulares. O ar contido nos poros migra para fora do tijolo e escapa pela junção entre o molde e o punção. A prensagem de um tijolo pode ser separada em três principais estágios: o fluxo e rearranjo dos grãos, a deformação dos grãos e a densificação (REED, 1995). O efeito desses estágios está representado na figura 2.6.

Figura 2.6 – Efeito na microestrutura dos estágios da prensagem do material.



Fonte: REED (1995)

No primeiro estágio, que inicia a uma baixa pressão, os grãos deslizam com a ajuda do ligante e rearranjam na estrutura do material, aumentando a densidade do material. No segundo estágio é o que ocorre a maior densificação do material. Os grãos começam a se deformar ocupando os interstícios vizinhos, reduzindo o volume do material conformado e o tamanho desses interstícios. O estágio três ocorre sob altas pressões com o rearranjo das partículas em uma configuração mais compacta, aumentando um pouco a densidade. No início desse estágio, os maiores poros do material já foram preenchidos com os grãos deformados, e são reduzidos ainda mais com a aplicação de maior pressão. Entretanto, a aplicação de altas pressões introduz tensões no material e pode fraturar os agregados, impedindo maior densificação do material (REED, 1995).

A compressão elástica começa no estágio dois e aumenta ainda mais no estágio três, com a maior densificação do material. A energia elástica acumulada no material produz um aumento de dimensões quando a pressão é removida do tijolo, causando um efeito conhecido como *springback* ou recuperação elástica. Quanto maior a pressão aplicada, maior é a

recuperação elástica. Ainda, esta pode aumentar com o aumento da concentração de materiais orgânicos, como os ligantes, e aditivos que aumentem a plasticidade da massa (REED, 1995).

O material compactado deve ser produzido livre de defeitos. Os defeitos mais comuns de um material cerâmico são laminação e trincas, e a maioria desses são causados por tensões produzidas pela recuperação elástica quando o tijolo é ejetado do molde. Isso pode ocorrer por diversas razões, entre elas, a fricção do material contra a parede do molde durante a ejeção, a não-uniformidade do enchimento do molde, heterogeneidade da mistura e ar comprimido no interior do material (REED, 1995).

A laminação é um defeito que ocorre no interior do material compactado, como trincas perpendiculares à direção de prensagem. A redução da pressão de prensagem tende a reduzir significativamente a laminação nos tijolos prensados (REED, 1995). Outra maneira de reduzir a laminação, é a redução do ar aprisionado no interior dos materiais compactados. Algumas maneiras de fazer isso, além de reduzindo a recuperação elástica, é o aumento dos ciclos de prensagem, dando tempo para o ar aprisionado escapar do interior do material e garantindo a homogeneidade do enchimento da cavidade do molde, reduzindo a quantidade de ligante (ROMAGNOLI et al., 2007).

2.4.3 Cura em estufa

Após a prensagem, os refratários que contém grafite e resina são aquecidos à baixas temperaturas, entre 180°C e 250°C a depender da resina, para que os voláteis sejam removidos e a resina forme reticulações, processo conhecido como cura (SARKAR, 2017).

O carbono é um material que tem alta tendência de oxidação a temperaturas elevadas e atmosferas oxidantes, predominantes no consumidor final. Estruturas com grafite oxidado são muito porosas e com baixa resistência mecânica, e podem resultar em maior infiltração de metal líquido em seu interior, reduzindo o tempo de vida do refratário (SARKAR, 2017).

Os refratários que não são sinterizados, como refratários a base de magnésia e carbono e alumina e carbono são projetados para que as propriedades cerâmicas do material sejam desenvolvidas no uso, com aplicação da temperatura de uso na estrutura para a qual foi projetado (SCHACHT, 2004). Isso ocorre após a instalação dos refratários na aplicação. Após o posicionamento dos tijolos refratários na casca metálica da panela de aço, estes são pré-aquecidos para alcançar as condições térmicas adequadas ao processo. Caso esse pré-aquecimento não seja realizado, os refratários da panela podem ser danificados, em especial

pelo choque térmico do aço fundido em contato com a camada de trabalho. As temperaturas de trabalho variam entre temperatura ambiente até 1700°C (SANTOS et al., 2018).

2.5 Materiais refratários no processo de fabricação do aço

Os maiores consumidores de materiais refratários no mundo, são a indústria de ferro e aço. O processo de produção de ferro e aço consumia cerca de 70% de toda a produção mundial. São materiais que estão envolvidos em todas as partes do processo de produção, desde a produção do coque, alto-forno, transportadores de metal líquido, até os convertedores e painéis de aço. Em 2016, a demanda estimada de refratários para a indústria do aço foi de 30 milhões de toneladas (SARKAR, 2017).

A maioria desse consumo é para mercados de alta produção de aço, sendo o maior deles a China. Portanto, a indústria de refratários para o mercado siderúrgico é a força motriz dos avanços e pesquisas em materiais refratários, visando aumentar a performance destes por melhoria das propriedades e redução do custo (SARKAR, 2017).

Os refratários a base de carbono são essenciais no processo de fabricação do aço. Sua principal característica é a presença do carbono na composição, para aumentar a resistência a corrosão pelo metal fundido e escória. Entretanto, são materiais que não passam pelo processo de sinterização, por que nas condições de sinterização ocorre a oxidação do carbono, que está presente majoritariamente na forma de grafite. Além disso, devido à baixa compressibilidade e o retorno elástico quando a pressão é removida do produto conformado, deve ser utilizado um ligante orgânico para manter os grãos do refratário coesos. Como o grafite tem baixa molhabilidade, a água não é ideal para esse sistema, sendo então utilizados resinas fenólicas, solventes orgânicos, piche, entre outros (SARKAR, 2017).

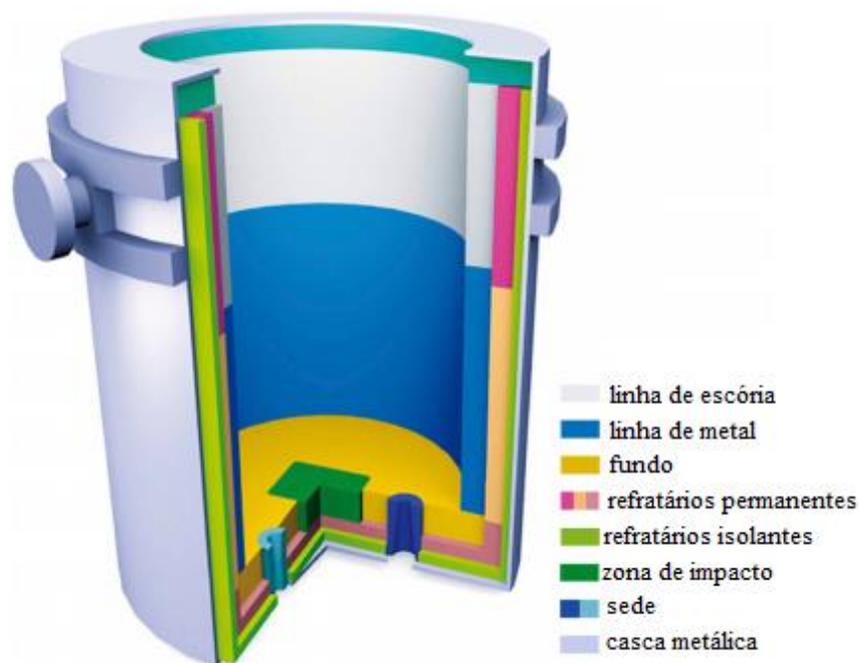
2.5.1 Painéis de aço

Painéis de aço são responsáveis pelo consumo de cerca de 42% dos refratários destinados para a aciaria na Europa. A grande razão para isso é a baixa vida útil dessas estruturas devido ao choque térmico. A vida útil de uma panela de aço depende do número de corridas por dia, sendo entre 25 e 30 corridas para painéis que fazem uma ou duas corridas, e entre 50 e 55 para painéis que fazem entre 4 e 6 corridas por dia (TURKDOGAN, 2010).

É estrutura presente na aciaria, usada como um recipiente de transferência até o lingotamento do aço, e também como uma estrutura de tratamento do aço. O processo que

ocorre na panela de aço envolve a borbulhamento de argônio, adição de outros metais para formar ligas, dessulfuração, desoxidação e remoção do hidrogênio com uso de vácuo. Essas estruturas são responsáveis pelo refino final do aço e controle de composição (KRAUSS, 2005). Além disso, as panelas de aço são movimentadas ao longo das usinas, cumprindo o papel de transporte de metal líquido, uma experiência que as outras estruturas da usina de aço não possuem. A maioria das estruturas da usina de ferro e aço são fixas, com exceção da panela de aço (VERT, 2017). A estrutura de uma panela de aço está na figura 2.7.

Figura 2.7 – Estrutura de uma panela de aço evidenciando os diferentes refratários aplicados.



Fonte: Santos et al. (2018), adaptado.

Na maioria das usinas, a panela de aço é composta por tijolos de alto teor de alumina, entre 70 a 80% da composição, com refratários a base de óxido de magnésio para a região de escória. Aditivos como magnésio, alumínio e silício são adicionados ao refratário para reduzir a oxidação do carbono (TURKDOGAN, 2010).

Cada material aplicado na panela de aço cumpre um papel diferente, de acordo com suas propriedades. A panela de aço emprega diversos materiais, fazendo dessa uma estrutura de refratários complexa. As principais camadas da panela de aço são a camada de trabalho e a camada permanente, onde estão os refratários densos de baixa condutividade térmica e os refratários isolantes. Os refratários de trabalho, por sua vez, são compostos em sua grande maioria por refratários de óxido de magnésio e carbono e/ou óxido de alumínio. As versões

densas desses refratários são ideais para suportar o ambiente corrosivo do metal e escória líquidos (SANTOS et al., 2018).

Os principais objetivos dos refratários em uma panela de aço são a contenção do processo, mantendo o metal líquido e escória no interior da panela, resistir até o fim da campanha sem falhas e minimizar o impacto sobre a composição do aço final (VERT, 2016).

Os principais esforços sobre o fundo da panela de aço são as altas temperaturas, que podem chegar a 1650 °C, o choque térmico, por que a panela resfria e é novamente aquecida entre quatro e seis vezes por dia, esforço mecânico para suportar o peso do metal fundido, o impacto do fluído, penetração de metal líquido nos poros, corrosão, expansão térmica e lascamento devido à infiltração (VERT, 2016).

O impacto do metal fundido na zona de impacto é um fator que depende de cada usina, de acordo com a altura de queda do metal líquido, durante a transferência do convertedor LD e o tempo que leva para criar uma camada de líquido para amortecer essa queda, reduzindo os esforços sobre o material refratário. O impacto sobre a zona de impacto é um movimento extremamente abrasivo e que desgasta muito o material (VERT, 2017).

A abrasão em um material é a remoção e/ou deformação da camada superficial devido à fricção durante o uso. É relacionada à interações mecânicas entre as superfícies em contato. É um parâmetro que depende o ambiente de trabalho, a direção do movimento, a natureza do esforço, velocidade, temperatura e outros. A ação da carga e particulados no fluido aquecido sobre a superfície porosa do refratário causa a remoção de camadas do refratário e o desgaste, como é o caso da região de impacto das panelas de aço. Refratários de maior densidade e maior dureza apresentam melhores resistências à abrasão (SARKAR, 2017).

Os refratários fabricados para atuarem na zona de impacto são comumente compostos por alumina, magnésia e carbono com pelo menos 250 mm de altura (VERT, 2016). As porosidades aparentes típicas para esses refratários, está entre 4,5 e 5,5%, do material curado, e entre 10 e 11% após a remoção do ligante (SCHACHT, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a produção dos tijolos ocorreu em ambiente industrial, e as atividades executadas com acompanhamento. Os softwares utilizados para a construção dos gráficos e análises de dados foram o Microsoft Excel 2016 e o Minitab 19.

3.1 Mistura e procedimento para o descanso

A mistura utilizada ao longo do trabalho foi uma específica para tijolos de impacto em painéis de aço, a base de grãos e pós de alumina eletrofundida, e com alto teor de grafite em flocos. Foram preparadas 13 misturas, como mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Misturas classificadas por quantidade de resina e tempo de descanso

Mistura	Quantidade de Resina (%)	Tempo de Descanso (horas)	Prensagem à Vácuo
1,8% resina / 0h descanso	1,8	0	Não
1,8% resina / 48h descanso	1,8	48	Não
1,8% resina / 96h descanso	1,8	96	Não
2% resina / 0h descanso	2	0	Não
2% resina / 48h descanso	2	48	Não
2,2% resina / 0h descanso	2,2	0	Não
2,2% resina / 48h descanso	2,2	48	Não
2% resina / 0h descanso	2	0	Sim
2% resina / 48h descanso	2	48	Sim
2,2% resina / 0h descanso	2,2	0	Sim
2,2% resina / 48h descanso	2,2	48	Sim
2,4% resina / 0h descanso	2,4	0	Sim
2,4% resina / 48h descanso	2,4	48	Sim

Fonte: Do Autor (2020)

As matérias-primas foram misturadas em misturador com rolo de amassar, em bateladas de 1200 kg. O tempo total de mistura para cada uma foi de 53 minutos. A resina utilizada foi a resina Novolaca RI-1080 líquida, da empresa SI Group. Após a descarga, estas foram dispostas em caçambas de aço revestidas com manta de fibra de vidro e teflon. Para o descanso, as

misturas foram armazenadas cobertas por um filme plástico e dispostas no galpão de misturas, sem controle de condições ambiente. Todos os testes foram conduzidos em maio de 2019, na cidade de Vinhedo, no interior de São Paulo, que apresenta variações de temperatura típicas entre 15°C e 24°C, de acordo com a WeathersPark (2016). Na figura 3.1 está mostrando a caçamba utilizada para armazenamento das misturas.

Figura 3.1 – Caçamba de aço para descanso para misturas.



Fonte: Do autor (2020).

Foram feitas três misturas com 1,8% de resina, sendo que uma dessas foi prensada logo após a produção de mistura, e as outras duas deixadas para descansar. A prensagem de uma dessas separadas ocorreu 48 horas após o preparo, e a terceira, 96 horas após o preparo.

As misturas de 2% e 2,2% de resina também foram feitas em duplicata. Uma mistura de cada condição foi preparada com 48 horas de antecedência à prensagem, e deixada para descansar. No dia da prensagem, foram preparadas mais duas misturas, uma de cada, e então prensadas logo após a produção.

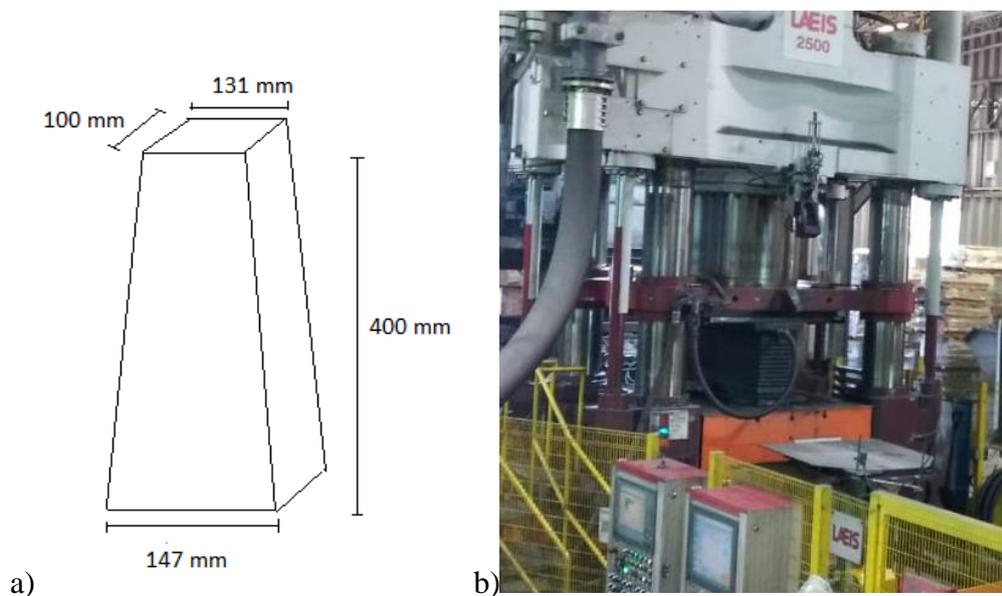
Foram feitas mais seis misturas para o teste com o vácuo, com 2%, 2,2% e 2,4% de resina. Uma de cada mistura foi preparada com 48 horas de antecedência à prensagem, e as outras três preparadas no dia da prensagem, as seis misturas foram prensadas em sequência.

3.2 Prensagem e inspeção a verde

A prensagem das misturas com 1,8%, 2% e 2,2% de resina sem vácuo ocorreram em molde de aço, de dimensões de 400 mm de comprimento por 152 mm de largura e 100 mm de altura, com duas cavidades de prensagem. As massas dos tijolos, para esse formato, ficaram em média de 20,06 kg com desvio padrão de 0,48 kg.

Para a prensagem das misturas de 2%, 2,2% e 2,4% de resina e com vácuo aplicado, foi usado um molde no formato radial de uma cavidade de prensagem. O vácuo utilizado foi de 98 mbar, e para criar o vácuo, usou-se uma sanfona de aço ao redor da cavidade do molde. As massas dos tijolos, para esse formato foi em média de 18,90 kg com desvio padrão de 0,14 kg. As dimensões do molde e uma imagem da prensagem a vácuo está na figura 3.2.

Figura 3.2 – Prensagem a Vácuo dos tijolos na prensa HPF V 2500.



Legenda: a figura (a) ilustra o formato dos tijolos prensados a vácuo com dimensões em milímetros, enquanto a figura (b) mostra a prensa realizando a prensagem com a sanfona de vácuo.

Fonte: do Autor, 2020.

A prensa utilizada foi a HPF V 2500, com capacidade de carga de 25000 kN, da fabricante LAEIS. A pressão foi variada entre os limites de 15 kN/cm² e 22 kN/cm². O vácuo variou de 1000 mbar até 98 mbar em 60 segundos, à uma taxa de aproximadamente 15mbar por segundo.

A inspeção de tijolos ocorreu durante a prensagem. Os tijolos foram medidos com paquímetros de precisão de 0,05 mm, e balança, com capacidade máxima de 60 kg e precisão

de 0,005 kg. Após a inspeção de dimensões e massa, foi medido o valor do tempo de onda de ultrassom, usando um aparelho de ultrassom portátil Ultratest BP-700, como mostrado na figura 3.3.

Figura 3.3 – a) Representação da medição de ultrassom usando dois transdutores e b) aparelho de ultrassom da marca Ultratest utilizado para inspeção dos tijolos.



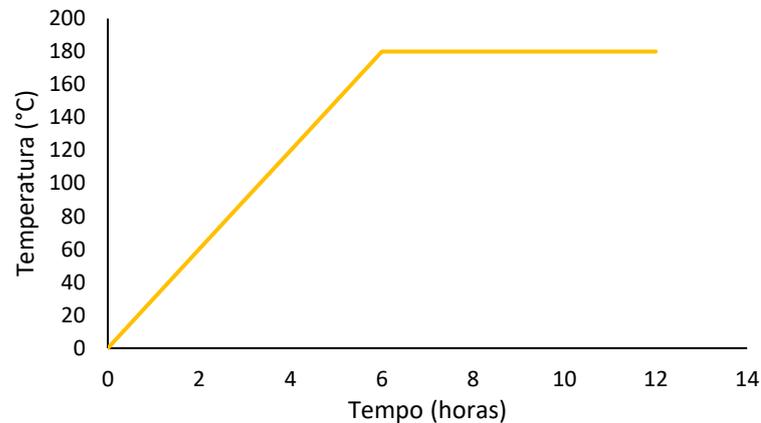
Fonte: do Autor, 2020.

O único valor considerado foi o encontrado para o centro aproximado do tijolo, e a espessura do local foi medida para o cálculo da velocidade de ultrassom.

3.3 Secagem em estufa

A secagem em estufa ocorreu em mesas de ferro, em estufa aquecida por gás natural, e a taxa de aquecimento da estufa foi de 0,5 °C por minuto pelas primeiras seis horas, e a temperatura de 180°C foi mantida pelas 6 horas finais, como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4 – Representação da curva de aquecimento da estufa.



Fonte: Do Autor (2020)

Após a secagem na estufa, os tijolos foram retirados para resfriamento à temperatura ambiente em racks de ferro, por aproximadamente 14 horas. Os tijolos foram cortados em serra diamantada em processo úmido (foi utilizado água), em corpos de prova de 50 mm de largura por 50 mm de altura e 50 mm de comprimento de acordo com a norma NBR 16661 11/2017, e secados por 24 horas em estufa a 125°C. Após a secagem em estufa, os corpos de prova resfriaram por 6 horas em temperatura ambiente.

3.4 Medição de porosidade aparente

O fluido utilizado para o teste de porosidade e densidade aparente foi querosene, por conter óxido de magnésio na formulação do produto. Foram cortados seis corpos de prova (CP) do interior do tijolo prensado, mantendo pelo menos uma das faces externas de prensagem. A relação de número de tijolos retirados por mistura está na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Relação de tijolos retirados para teste de porosidade e corpos de prova por mistura.

Mistura	Nº de Tijolos	CPs somente secos em estufa	CPs sinterizados
1,8% resina / 0h descanso	2	6	6
1,8% resina / 48h descanso	2	6	6
1,8% resina / 96h descanso	2	6	6
2,0% resina / 0h descanso	2	6	6
2,2% resina / 0h descanso	2	6	6
2,0% resina / 48h descanso	2	6	6
2,2% resina / 48h descanso	2	6	6
2,0% resina / 0h descanso com vácuo	2	6	6
2,0% resina / 48h descanso com vácuo	3	9	9
2,2% resina / 0h descanso com vácuo	3	9	9
2,2% resina / 48h descanso com vácuo	3	9	9
2,4% resina / 0h descanso com vácuo	3	9	9
2,4% resina / 48h descanso com vácuo	3	9	9

Fonte: Do autor (2020).

Para o teste com os tijolos após a estufa, os corpos de prova foram pesados em balança com precisão de 0,005 g, e então foram imersos em querosene por duas horas sob vácuo. A massa imersa foi medida usando a balança e um suporte para que os corpos de prova não tocassem o fundo do recipiente. Os corpos de prova molhados foram então pesados, e por último uma alíquota de querosene foi colocada em um balão volumétrico de 500 mL e pesada. Um esquema do processo de medição está na figura 3.5.

Figura 3.5 – Esquema do método de medida da porosidade aparente e densidade aparente dos corpos de prova.



Legenda: no primeiro passo os corpos de prova foram pesados secos. Em seguida colocados em querosene sob vácuo por duas horas. No terceiro passo foi aferida a massa submersa e no quarto, foi medida a massa úmido. O último passo consiste em pesar um balão volumétrico com 500 mL de querosene usada no teste.

Fonte: Do autor (2020).

Os corpos de prova sinterizados à 1000°C, foram imersos em uma caixa com grafite em flocos e colocados no forno por 6 horas, com taxa de aquecimento de 5,5 °C/min e patamar a 1000°C por três horas. O resfriamento ocorreu a temperatura ambiente. A figura 3.6 mostra a mobília refratária com grafite para a sinterização a 1000°C.

Figura 3.6 – Caixa refratária preenchida com grafite para imersão dos corpos de prova.



Fonte: Do Autor (2020)

O procedimento de medição da densidade e porosidade aparente para os corpos de prova sinterizados foi o mesmo que para os corpos curados a 180°C , com a imersão em querosene e a medição das massas úmida, submersa e seca. As medições de porosidade aparente e densidade aparente após cura e após sinterização à 1000°C foram realizadas de acordo com as normas NBR 16661 de 11/2017.

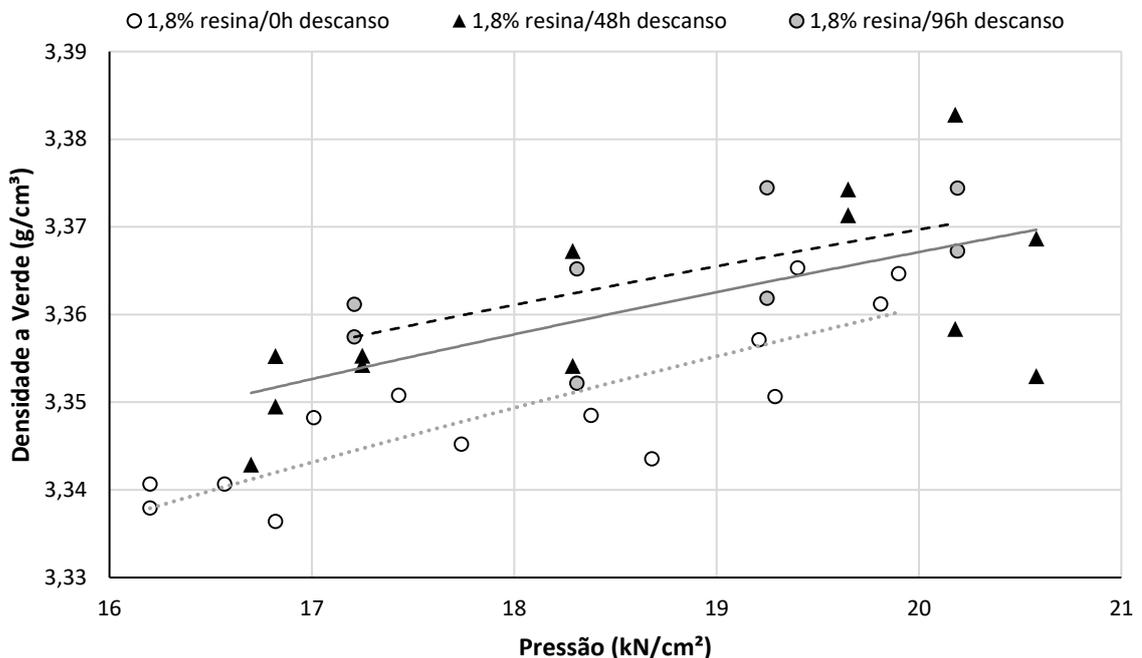
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisados três testes de prensagem, realizados separadamente: com 1,8% de resina em peso de mistura, variando-se o tempo de descanso em 0 horas, 48 horas e 24 horas, com 2,0% e 2,2% de resina em peso, variando o tempo de mistura em 0 horas e 48 horas e com a utilização do sistema de vácuo da prensa, variando a resina em 2,0, 2,2 e 2,4% e o descanso da mistura em 0 horas e 48 horas.

4.1 Variação do tempo de descanso para a mistura com 1,8% de resina

No primeiro experimento utilizou-se a quantidade de resina determinada na formulação original do material, de 1,8% em peso de resina. A pressão então foi variada entre 16 kN/cm² e 21 kN/cm². O resultado está na figura 4.1.

Figura 4.1 – Variação da densidade a verde para a mistura com 1,8% de resina e com variação do tempo de descanso.

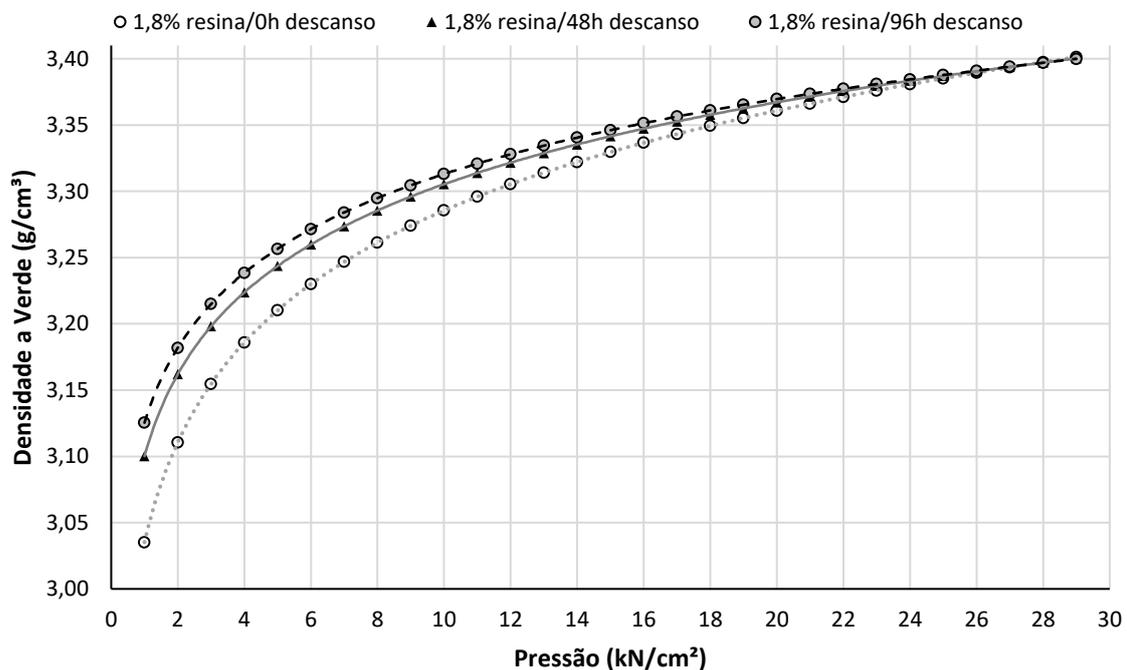


Fonte: Do Autor (2020)

A razão da linha de tendência usada ser a logarítmica, é por causa do comportamento do material durante a prensagem. Como mostrado por Reed (1995), o material tende a se compactar rapidamente enquanto permanece no estágio 2, aquele de maior taxa de densificação,

mas a partir de um certo valor de pressão, tende reduzir a taxa de aumento de densidade. Entretanto, o valor máximo de pressão aplicado foi de 20 kN/cm², sendo permitida a tolerância de 2 kN/cm² acima do limite, devido às restrições do material do molde utilizado. Em extrapolação da curva, utilizando as equações geradas pelos dados experimentais, tem-se um leve aumento da densidade como mostrado na figura 4.2.

Figura 4.2 – Simulação dos valores de densidade a verde ao extrapolar as curvas obtidas nos dados experimentais



Fonte: Do autor (2020).

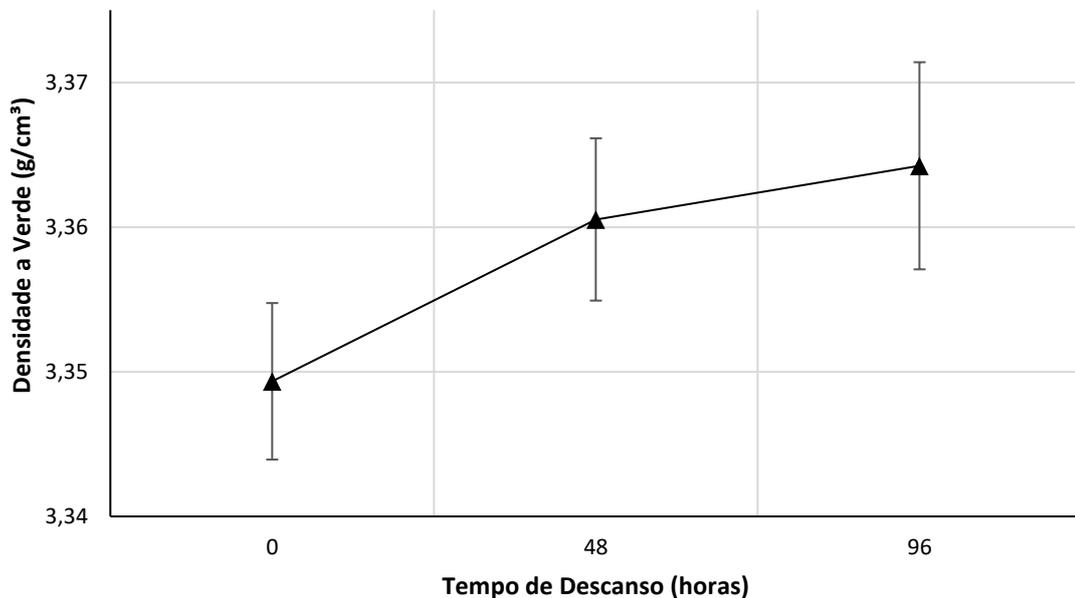
Segundo Reed (1995), o regime de pressão onde ocorre maior taxa de densificação do material ocorre por volta de 5 a 10 kN/cm² de pressão, como mostrado na simulação dos dados. Outro fator importante de verificar na simulação, é que para altas pressões, acima de 24 kN/cm², as densidades dos materiais convergem para um mesmo valor, em teoria. Isso mostra que o tempo de descanso é uma maneira de alcançar o limite de densificação do material com menores pressões, ao permitir que os grãos da massa fluam com mais facilidade ao se deformar para ocupar os interstícios e aumentar a densidade a verde do material com menos força aplicada sobre o material. A redução da pressão de prensagem, segundo Reed (1995), ocasiona um menor desgaste das ferramentas, reduzindo custos de produção.

A grande variação dos resultados para uma mesma pressão aplicada é proveniente do método de carregamento de mistura pela prensa, como apontado por Reed (1995), em que o

carro de carregamento de mistura utiliza uma medição volumétrica. Além disso, a prensa se autorregula após realizar um ciclo de prensagem para adequar-se em valores de pressão, ciclo e tolerância dimensional, explicando também a grande variação de densidade para as misturas em uma mesma faixa de pressão.

Em análise dos resultados obtidos, tem-se que os menores valores de densidade foram para o teste com menor tempo de descanso da mistura, pela linha de tendência, e que foi gradualmente aumentando com o aumento do tempo de descanso. Na figura 4.3 está o resultado da análise de variância do resultado para o teste com 1,8% de resina.

Figura 4.3 – Gráfico de intervalo para a média de densidade a verde das misturas com 1,8% de resina por tempo de descanso da mistura com índice de confiabilidade de 95%.



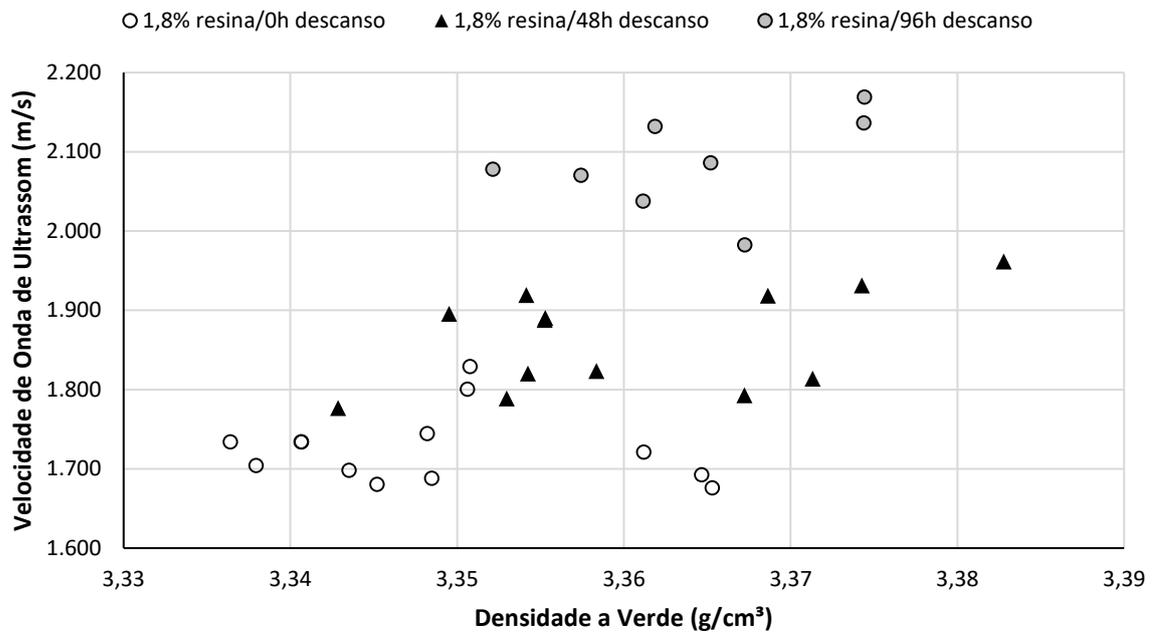
Fonte: Do autor (2020)

Houve um aumento estatisticamente significativo entre a mistura sem tempo de descanso para a mistura com 48 horas de tempo de descanso (APÊNDICE A). Entretanto, o aumento da mistura com 48 horas para 96 horas de descanso não teve um aumento estatisticamente significativo, pelo teste de Tukey. Isso mostra que o processo de descanso tem um efeito na prensagem do material somente até 48 horas, e que a partir desse momento, não tem efeitos significativos.

O processo de descanso da mistura é bastante utilizado no caso de refratários contendo carbono, em especial aqueles com alto teor de MgO, como mostrado por Sarkar (2017), mas a literatura não é extensiva ao se tratar de efeitos do descanso no processamento dos materiais

refratários. Na figura 4.4 estão os valores de velocidade de pulso de ultrassom para os tijolos produzidos.

Figura 4.4 – Velocidade de Onda de Ultrassom para os tijolos prensados pela densidade a verde para as misturas com 1,8% de resina.



Fonte: Do Autor (2020).

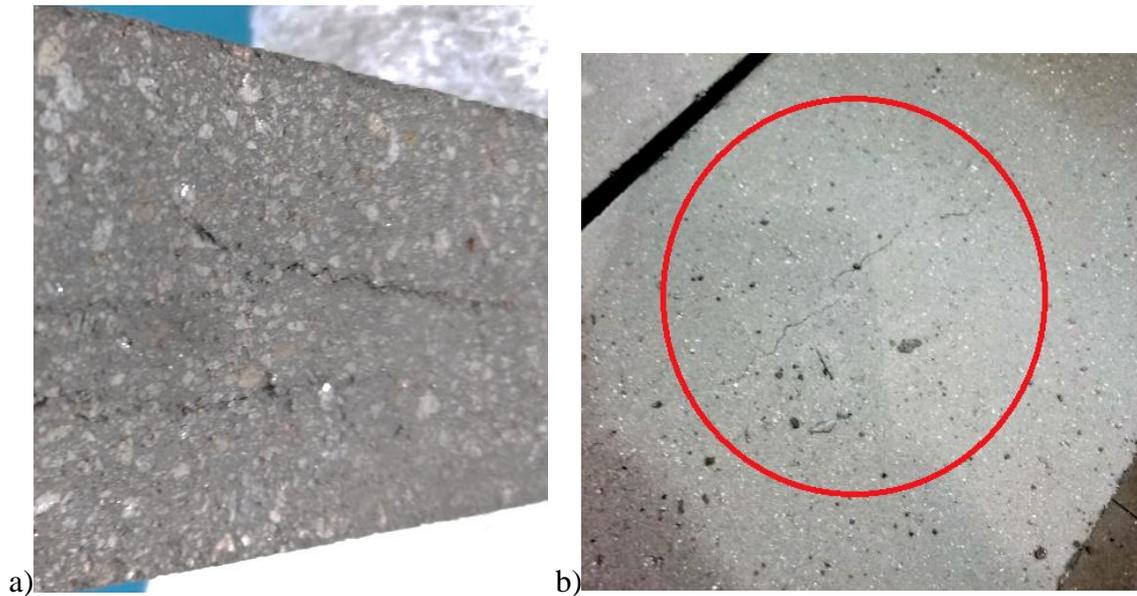
A velocidade de ultrassom aumenta com o aumento do tempo de descanso, de acordo com os resultados obtidos. De acordo com Romagnoli et al. (2007), a velocidade de ultrassom varia tanto na presença de defeitos internos, como nas fases presentes no interior do material. O descanso tende a modificar fisicamente o polímero em direção ao seu estado de equilíbrio, segundo Hutchinson (1992), o que pode alterar o valor da velocidade de ultrassom por meio deste material no interior do refratário. Além disso, o aumento da densidade tende a aumentar o valor da velocidade do ultrassom, já que também tende a reduzir a porosidade do material.

Verifica-se que nesse teste houve um espalhamento horizontal dos resultados de uma forma constante, contrário ao que se espera: o aumento de densidade causaria um aumento na velocidade de ultrassom. Uma das razões que pode explicar esses resultados diz respeito à amostragem do teste de ultrassom em relação ao tijolo original. Supõe-se que existe uma uniformidade na distribuição de densidade ao longo de todo o tijolo refratário, quando na verdade não é o que ocorre na prática. Ao longo do tijolo, que possui 400 mm de comprimento, algumas regiões possuem maior dosagem de massa que outra, causando então uma maior

densidade localizada. O valor tomado como referência para a densidade dos tijolos foi a densidade volumétrica a verde, portanto, essas variações entre regiões não são consideradas para a densidade a verde do tijolo.

Os tijolos com o valor da velocidade de ultrassom abaixo de 1700 m/s foram cortados para verificar a presença de defeitos. Em alguns deles foi detectada a laminação, como um defeito perpendicular à direção de prensagem, como mostrado na figura 4.5.

Figura 4.5 – Laminação em tijolo com velocidade de ultrassom menor que 1700 μ s.



Legenda: na figura (a) está um tijolo com laminação, uma trinca perpendicular à direção de prensagem. Na figura (b) está mostrando um tijolo com uma trinca na face superior de prensagem devido ao estufamento causado pela laminação no centro do tijolo.

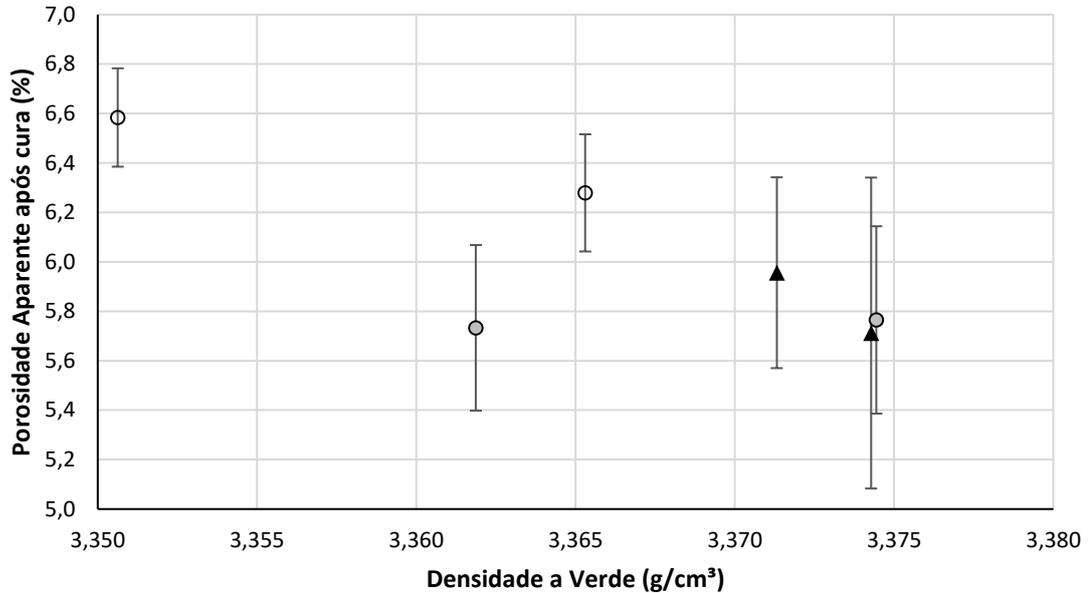
Fonte: do Autor, 2019.

Dessa etapa do experimento, notou-se a principal importância do descanso para a prensagem desse material nessas condições e quantidade de resina principalmente como um mecanismo de redução de defeitos internos dos tijolos.

Foram calculadas as densidades volumétricas para os tijolos após a estufa para verificar o impacto da redução de massa na densidade curada durante a cura da resina. Os tijolos perderam em média 0,77% da densidade volumétrica verde (desvio padrão = 0,17%). Essa perda de massa está associada à evaporação dos solventes contidos na resina novolaca e a liberação dos gases provenientes da reação de cura da resina.

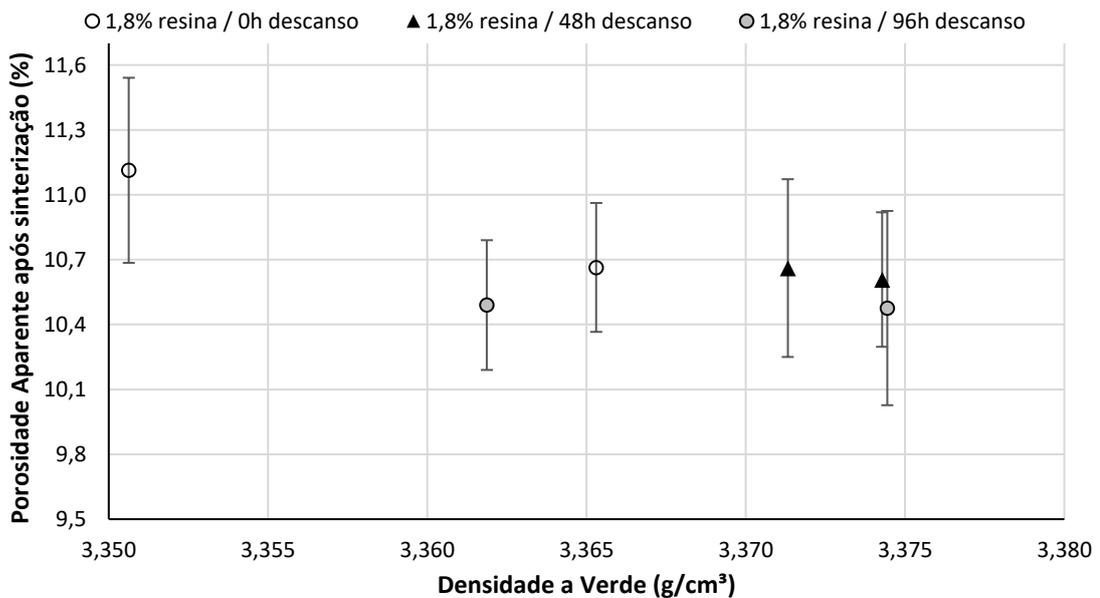
A porosidade aparente foi avaliada em relação à densidade a verde dos tijolos, que é uma densidade volumétrica. O resultado dessa relação está na figura 4.6 para a porosidade aparente após a cura a 180°C e na figura 4.7 para a porosidade aparente após a sinterização.

Figura 4.6 – Porosidade aparente após cura dos tijolos em função da densidade a verde.



Fonte: Do autor (2020)

Figura 4.7 – Porosidade aparente após sinterização dos tijolos em função da densidade a verde.



Fonte: Do autor (2020)

O aumento da porosidade após cura para a porosidade após sinterização foi de 69,31% em média (desvio padrão = 0,74%) para a mistura sem descanso, 82,32% (desvio padrão = 4,75%) para a mistura com 48 horas de descanso e 82,35% (desvio padrão = 0,89%) para a mistura com 96 horas de descanso. Pelos gráficos, existe uma tendência de redução da porosidade aparente com o aumento da densidade a verde e que a porosidade obtida após a cura da resina, é um indicativo da qualidade dos tijolos após a sinterização, evento que só ocorre com o material em serviço na usina.

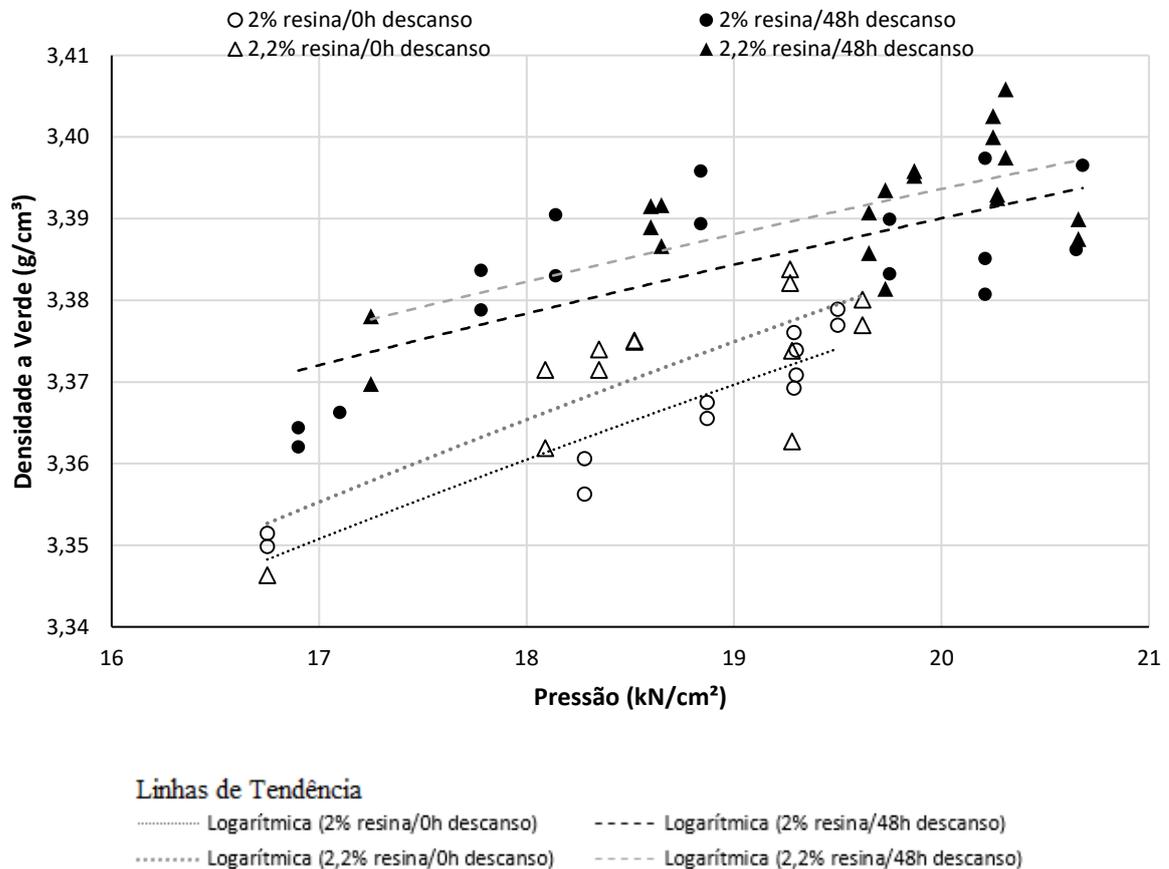
Houve um grande espalhamento dos dados, criando uma barra de erros grande para as porosidades, tanto no caso dos tijolos curados quanto dos tijolos sinterizados. Existem duas possíveis explicações para essa ocorrência. A primeira, tem relação com a natureza da medida de densidade a verde tomada, que foi uma densidade volumétrica. A densidade volumétrica não avalia variações na densidade a verde ao longo do comprimento e considera a uniformidade. Quando os corpos de prova foram cortados do tijolo, foram selecionados locais ao longo do tijolo, onde poderia haver variação da densidade devido à diferença na distribuição de massa. Portanto, essas variações causariam diferentes valores de porosidade, criando um espalhamento. A segunda explicação pode estar relacionada ao método de corte dos corpos de prova. O corte em serra diamantada com água pode estar causando a reação entre componentes da formulação do material refratário, como o óxido de magnésio, ou pode estar removendo partes do material mecanicamente, com a abrasão da serra e o efeito erosivo da água. O primeiro ponto indica que deve ser avaliado com mais detalhe a variação de densidade a verde ao longo do tijolo para a obtenção de medidas mais precisas, enquanto que o segundo indica que é necessário atentar mais à preparação de amostrar para a obtenção de resultados mais confiáveis.

A partir do resultado dessa medida de porosidade, especialmente ao comparar resultados de uma mesma densidade a verde (3,37 a 3,375 g/cm³), vemos que o descanso não tem uma influência significativa após a cura da resina. O descanso é, como dito por Hutchinson (1992), uma maneira de aumentar a mobilidade da cadeia, fato que afeta a prensagem do tijolo refratário, mas não afeta suas propriedades finais, em especial as propriedades após a sinterização na qual a resina é eliminada do tijolo, deixando o carbono: como apontado por Pandolfelli et al. (2015), a resina fenólica utilizada tem a vantagem de não afetar as propriedades finais do refratário.

4.2 Aumento da quantidade de resina e variação do tempo de descanso

Com o resultado do teste com 1,8% de resina, foi planejado um novo experimento, aumentando a quantidade de resina em peso de mistura, para 2,0% e 2,2%, mas como o resultado para o maior tempo de descanso não apresentou uma melhora significativa na densidade a verde do material, o tempo de descanso adotado para essas misturas foi de 0 horas e 48 horas. O resultado encontra-se na figura 4.8.

Figura 4.8 – Gráfico de densidade a verde por pressão para as misturas com variação de resina e variação de descanso.



Fonte: Do autor (2020)

A primeira observação foi o aumento da linha de tendência da densidade a verde após o período de descanso de 48 horas como um todo, independente da variação da resina, resultado que se repetiu do teste anterior. As linhas de tendência possuem tanto uma menor inclinação, quanto um aumento da média entre os tijolos prensados. Houve um aumento das médias

também em relação ao teste anterior tanto para as misturas sem descanso quanto para as misturas com descanso, como mostrado na tabela 4.1.

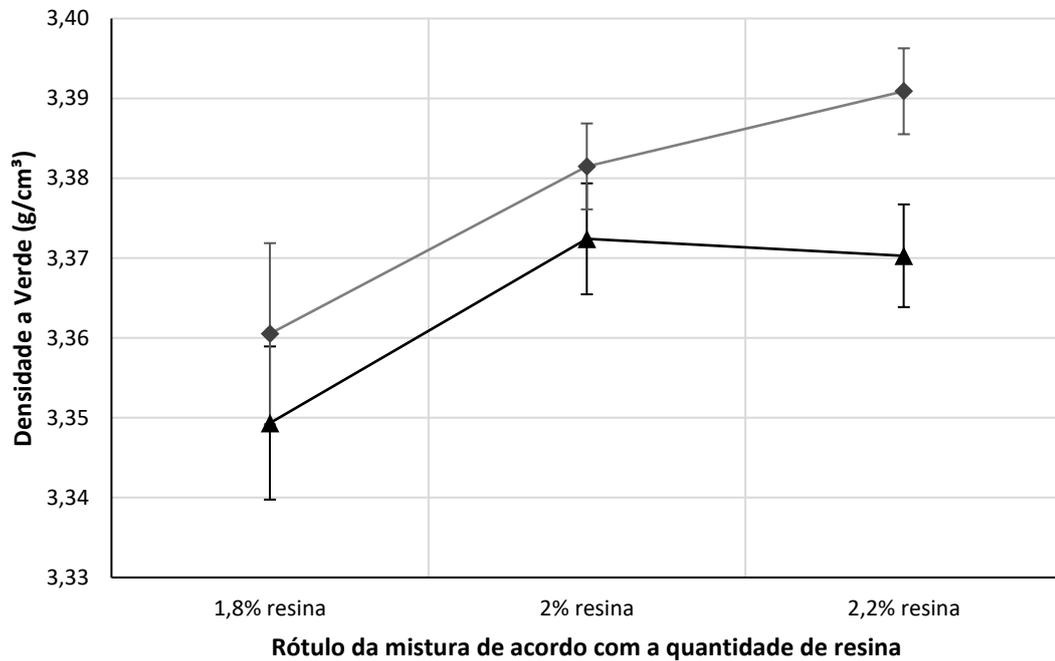
Tabela 4.1 – Comparação da média de densidade a verde das misturas variando a quantidade de resina e tempo de descanso.

Quantidade de Resina (%)	Tempo de Descanso (horas)	Média da Densidade a Verde (g/cm³)	Desvio Padrão da Densidade a Verde (g/cm³)
	0	3,349	0,009
1,8	48	3,361	0,011
	96	3,364	0,008
2,0	0	3,367	0,010
	48	3,383	0,011
2,2	0	3,372	0,010
	48	3,391	0,008

Fonte: Do autor (2020)

De acordo com o resultado da análise de variância pelo método de Tukey (APÊNDICE B), a variação de resina não surtiu uma mudança significativa nas médias de densidade a verde, dado que as médias para 2% e 2,2% de resina, com e sem o descanso, foram são estatisticamente iguais. Com a variação do tempo de descanso da mistura, houve uma diferença estatística significativa entre as médias, o que reforça a hipótese de que o descanso é essencial para o aumento da densidade a verde durante a prensagem. Entretanto, a variação de resina entre 2% e 2,2% não surtiu o efeito desejado de aumento da densidade para o caso da mistura sem descanso. Na figura 4,9 tem-se uma comparação entre os resultados obtidos para a média de densidade a verde e comparando com os valores obtidos para a média de densidade a verde obtida no teste com 1,8% de resina, considerando somente os valores de 0 horas e 48 de descanso.

Figura 4.9 – Gráfico de intervalo para a média de densidade a verde por tempo de descanso das misturas com 1,8, 2,0 e 2,2% de resina com índice de confiabilidade de 95%.



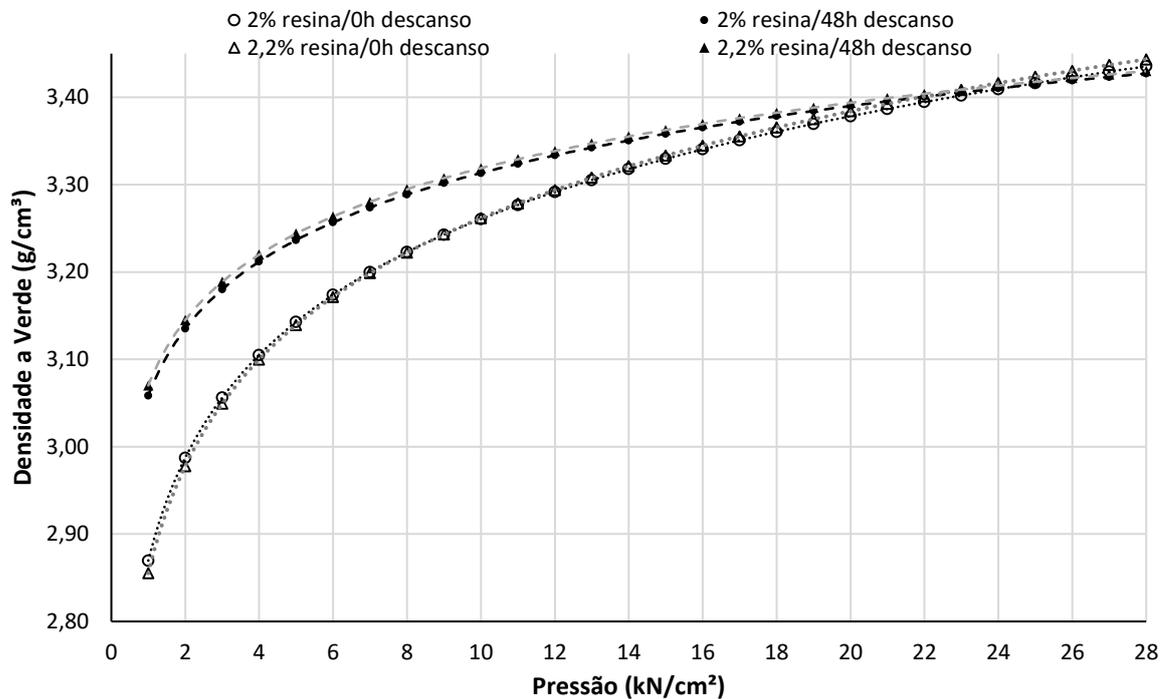
Legenda: A curva cinza superior indica os resultados de densidade a verde obtidos para as misturas que passaram o período de 48 horas de descanso, enquanto a curva inferior, preta, representa a média de resultados para as misturas que não passaram pelo tempo de descanso

Fonte: Do autor (2020)

O aumento da resina para 2,2% em peso aliado ao descanso de 48 horas aumentou muito a densidade do material. Esse aumento na densidade a verde está provavelmente na maior facilidade de densificação do material ao aumentar a quantidade de resina, deixando a massa mais plástica e com maior fluidez para a acomodação e deslizamento dos agregados, que sua contraparte com menor teor de resina. Nesse caso, o descanso também pode ter sido um fator diferencial para essa quantidade de resina, porque o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas pode estar sendo ainda mais evidente com o aumento da quantidade de resina.

Na figura 4.10 está representada a mesma extrapolação realizada para as misturas de 1,8% de resina, usando as equações logarítmicas obtidas a partir das linhas de tendência dos dados experimentais.

Figura 4.10 – Extrapolação da curva formada pela equação da linha de tendência para as misturas com 2 e 2,2% de resina.



Fonte: Do autor (2020)

Para essa quantidade de resina, o comportamento para as misturas sem o tempo de descanso está bem diferente do que para aquelas com as 48 horas de descanso. O resultado da curva indica que caso fosse possível prensar acima da pressão máxima de limite do molde, a densidade alcançada por essas misturas seria acima de 3,40 g/cm³. Para verificar esse resultado foram prensados quatro tijolos com pressão acima de 21 kN/cm². O resultado da densidade a verde está na tabela 4.2, para um resultado em duplicata das mesmas misturas prensadas no regime de pressão entre 17 e 20 kN/cm².

Tabela 4.2 – Resultados de densidade a verde para os tijolos prensados acima de 21 kN/cm².

Mistura	Pressão (kN/cm²)	Densidade a Verde (kg/dm³)	Altura (mm)
2% resina/48h descanso	21,27	3,381	100,2
2% resina/48h descanso	21,27	3,387	100,3
2% resina/0h descanso	21,67	3,359	101,5
2% resina/0h descanso	21,67	3,369	101,9

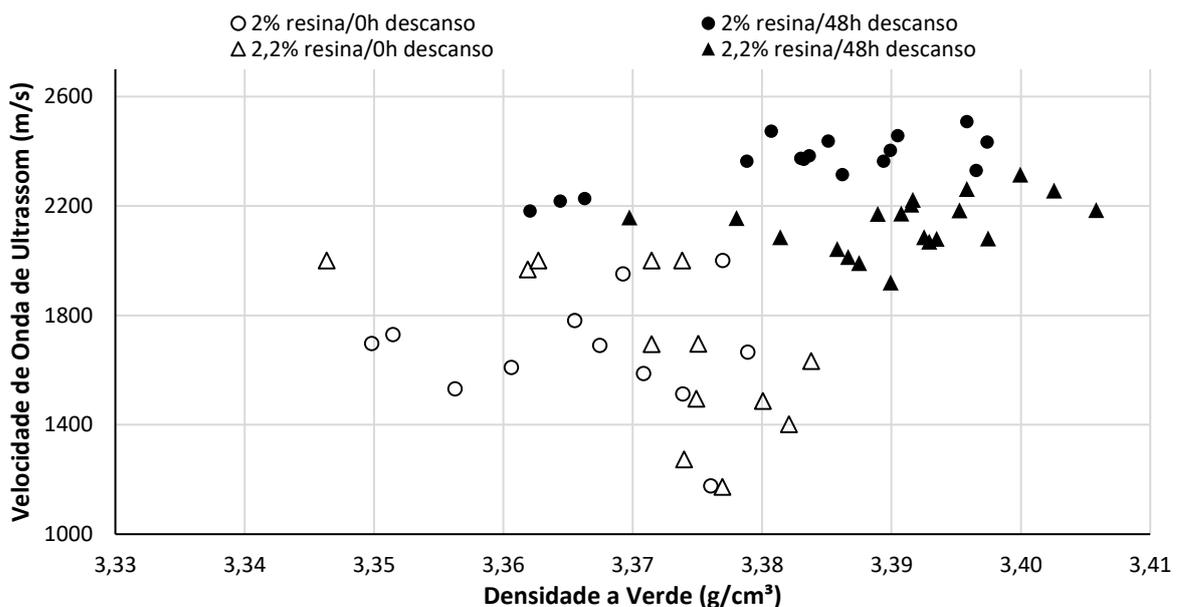
Fonte: Do autor, 2020.

Observa-se que a densidade diminuiu drasticamente dos valores que foram alcançados para 20 kN/cm². A explicação mais plausível para esse fenômeno está na introdução de defeitos na estrutura do refratário, e a expansão de suas dimensões após a remoção da pressão sobre os tijolos. A alta pressão aplicada sobre os tijolos pode ter contribuído no grande aumento da energia elástica armazenada, e então o efeito de recuperação elástica após a ejeção, como indicado por Reed (1995), causou a diminuição na densidade dos tijolos. Os tijolos vinham sendo prensado com altura próxima a 100 mm, com tolerância máxima de ± 1 mm. E como mostrado na tabela, as alturas ultrapassaram o limite máximo de tolerância (TABELA 4.2).

Esses tijolos de baixas densidades foram cortados, e foram detectadas trincas no interior. A recuperação elástica devido à alta pressão, juntamente com o ar aprisionado no interior do material podem ter causado a laminação.

A partir do ponto onde são empregadas altas pressões, acima de 20 kN/cm³, outros efeitos passam a ser significativos. Mesmo que a curva de tendência indique que os tijolos podem alcançar grandes densidades, o regime de aplicação de pressão começa a induzir a formação de defeitos, devido à presença do grafite e ligantes orgânicos e impossibilitam a prensagem do material nessas condições. Na figura 4.11 estão os valores de velocidade de pulso de ultrassom medidos durante a medição dos tijolos.

Figura 4. 11 – Velocidade de Onda de Ultrassom para os tijolos prensados pela densidade a verde para as misturas com 2 e 2,2% de resina.



Fonte: Do autor (2020).

Para as misturas sem tempo de descanso, houveram muitas velocidades de ultrassom baixas, indicando que existem defeitos nesses tijolos. Do teste com 1,8% de resina, os tijolos que tiveram a velocidade de ultrassom abaixo de 1700 m/s estavam com trincas internas causadas pela laminação dos tijolos, e nesse experimento vários tijolos tiveram a velocidade abaixo deste valor esperado. Foram cortados dois tijolos da mistura com 2,2% de resina e 0 horas de descanso, que apresentaram velocidade de ultrassom abaixo de 1400 m/s, e foi detectada laminação. O esperado é que haja uma diminuição da velocidade de ultrassom devido à maior quantidade de fase líquida da resina, mas uma grande diminuição indica a presença de defeitos. Uma possibilidade é dificuldade de retirada do ar do meio da mistura, com o aumento da quantidade de resina, causando assim as bolsas de ar que geram a laminação e refletem como uma diminuição na velocidade do ultrassom. Na figura 4.12 tem-se uma figura dos tijolos verdes cortados para mostrar a laminação.

Figura 4.12 – Laminação no tijolo verde cortado na direção de seu comprimento.

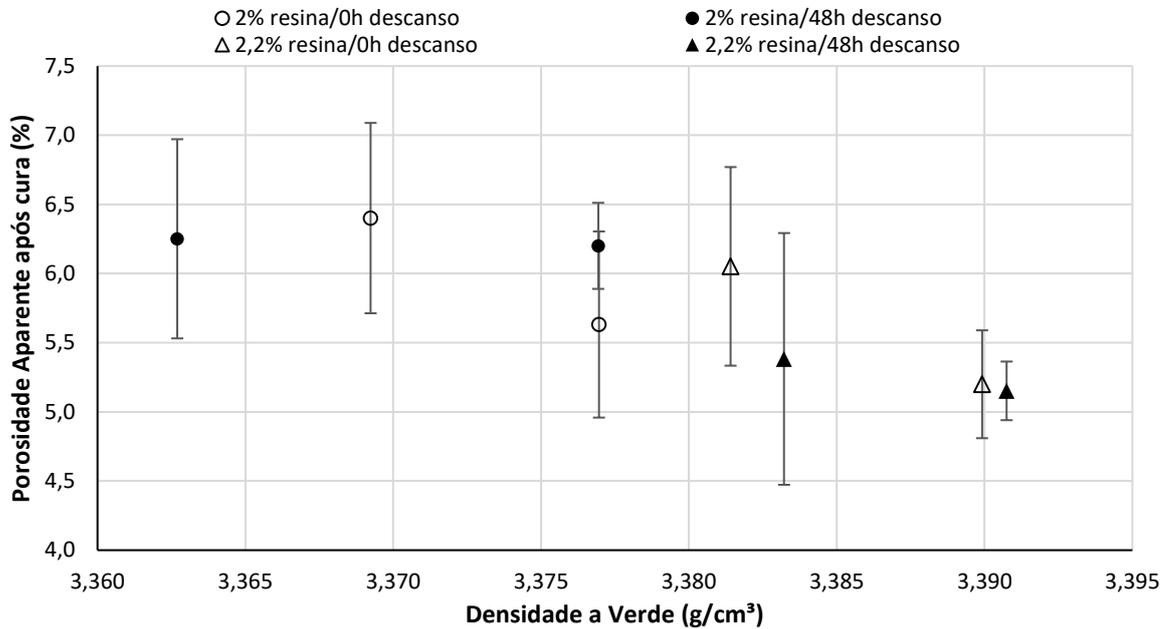


Fonte: Do autor (2020)

Para as misturas com tempo de descanso de 48 horas, o ultrassom alcançou valores maiores que para suas contrapartes. E aqui, a mistura com menor teor de resina apresentou maiores velocidades de ultrassom, o que era esperado já que a resina líquida causa uma redução da velocidade do ultrassom no tijolo.

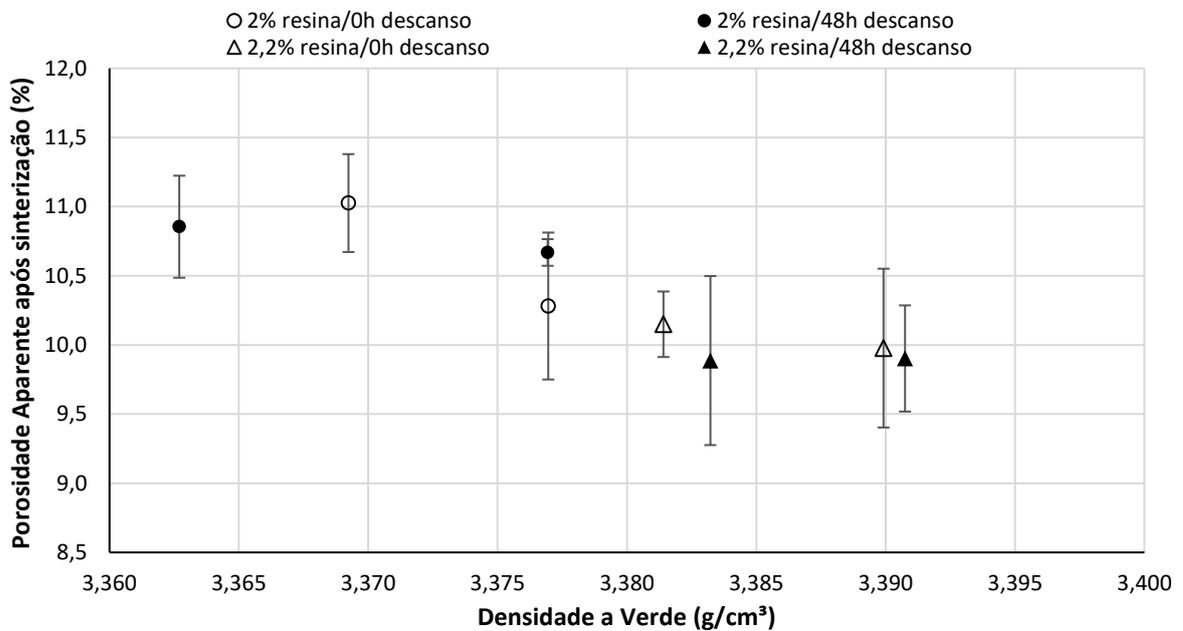
Seguindo a metodologia do teste anterior, foram selecionados tijolos prensados na mesma faixa de pressão, entre 19 e 20 kN/cm², dois de cada mistura. O resultado da porosidade aparente após a cura da resina à 180°C pela densidade está na figura 4.13 e a porosidade aparente após a sinterização à 1000°C está na figura 4.14.

Figura 4.13 – Gráfico para a porosidade aparente após cura a 180°C em função da densidade a verde dos tijolos com 2 e 2,2% de resina variando o tempo de descanso.



Fonte: Do autor (2020).

Figura 4.14 – Gráfico para a porosidade aparente após cura a 1000°C em função da densidade a verde dos tijolos com 2 e 2,2% de resina variando o tempo de descanso.



Fonte: Do autor (2020).

A perda de massa após a cura para os tijolos testados ficou na média de 1,39% (desvio padrão = 0,034%), maior que o mesmo resultado para a quantidade de resina de 1,8%, mas esse

resultado era esperado devido ao aumento na quantidade da resina. A porosidade aparente para os tijolos curados manteve o mesmo padrão do teste com 1,8% de resina, reforçando a hipótese de que as metodologias empregadas nesse trabalho de aumento de resina e tempo de descanso afetam em sua grande maioria, a etapa de prensagem do material. Entretanto, como visto na literatura, a porosidade ideal para tijolos empregados na zona de impacto de painéis de aço fica em torno de 5%, como apontado por Schacht (2004). Na densidade a verde de $3,39 \text{ g/cm}^3$ os tijolos começam a se aproximar da porosidade de 5%, sendo necessário então maiores modificações para que o valor seja alcançado.

O aumento de porosidade após sinterização em relação à porosidade curada foi, em média, de 79,51% (desvio padrão = 6,32%), resultado próximo ao resultado para 1,8% de resina. É esperado com o aumento da quantidade de resina, que haja uma diminuição da porosidade do material, por que o grafite residual ocupa os poros, de acordo com Pandolfelli e Bittencourt. (2013). Entretanto, esse resultado não foi observado para a porosidade aparente. Uma das razões pode vir do método de preparo da amostra, que pode influenciar na medição da porosidade por arrancar mecanicamente grãos da superfície. Os valores foram bem próximos do esperado, de acordo com o teste com 1,8% de resina, e o aumento da densidade a verde para $3,39 \text{ g/cm}^3$ reduziu a porosidade para 9,90%, no caso da mistura com 48 horas de descanso, 0,57% a menos que o resultado para a densidade de $3,374 \text{ g/cm}^3$, que foi a menor porosidade encontrada para o material com 1,8% de resina.

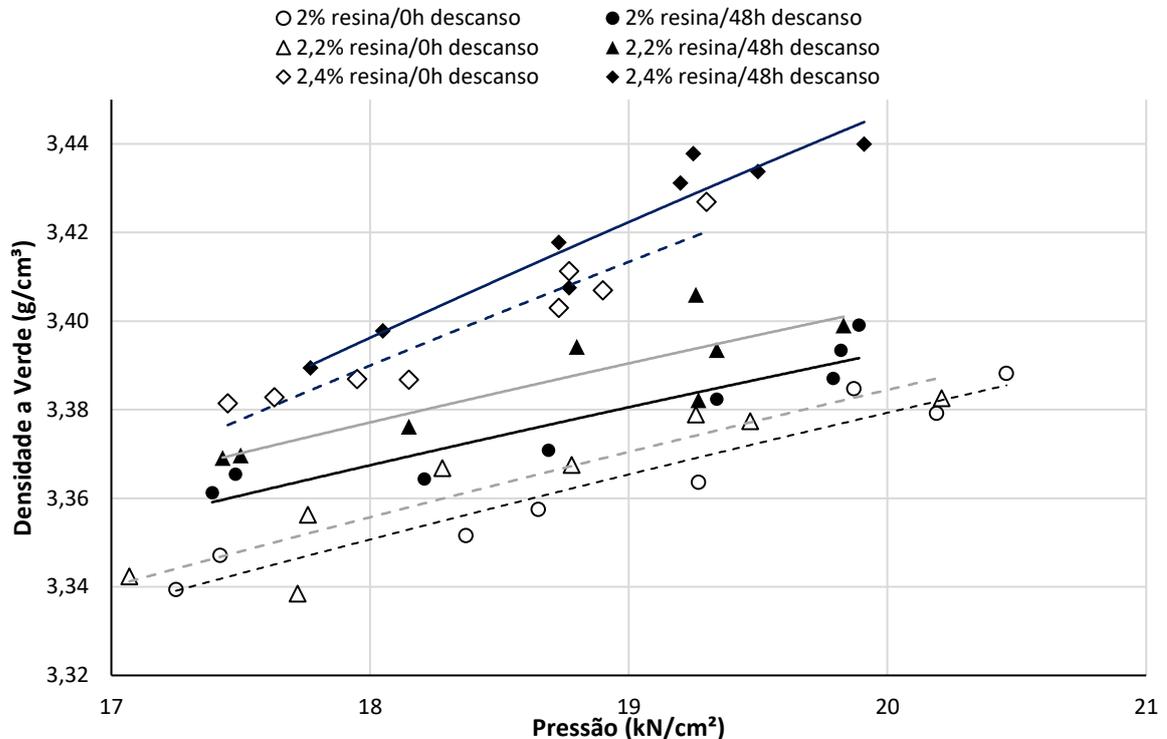
4.3 Variação de resina e tempo de descanso na prensagem à vácuo

Dos testes realizados anteriormente, com 1,8%, 2% e 2,2% de resina, verifica-se que quando a densidade de $3,39 \text{ g/cm}^3$, o valor de porosidade se aproxima mais do valor de ideal indicado por Schacht (2004) como o ideal para tijolos de fundo e impacto de painéis de aço. Com isso em vista, foram realizadas novas alterações a fim de alcançar as melhores especificações do material na produção industrial. Como os tijolos tendem a laminar para pressões acima de 20 kN/cm^2 e com maiores quantidades de resina na prensagem convencional, foi o utilizado vácuo durante a prensagem para reduzir os efeitos da laminação causados por aprisionamento de ar na mistura. Além disso, a quantidade de resina foi variada novamente, entre 2%, 2,2% e 2,4% e o tempo de descanso entre 0 horas e 48 horas.

Para prensar os tijolos usando o suporte de vácuo, foi necessário substituir o molde para um formato maior que o utilizado anteriormente, que possuía o suporte para a aplicação de vácuo, por que o molde no formato anterior não possuía o suporte para o vácuo. Outra mudança

foi no formato do tijolo, que passou de um formato paralelo para um formato radial de mesmo comprimento e espessura. O resultado dos testes encontra-se na figura 4.15.

Figura 4.15 – Densidade a verde por pressão para os tijolos prensados à vácuo.



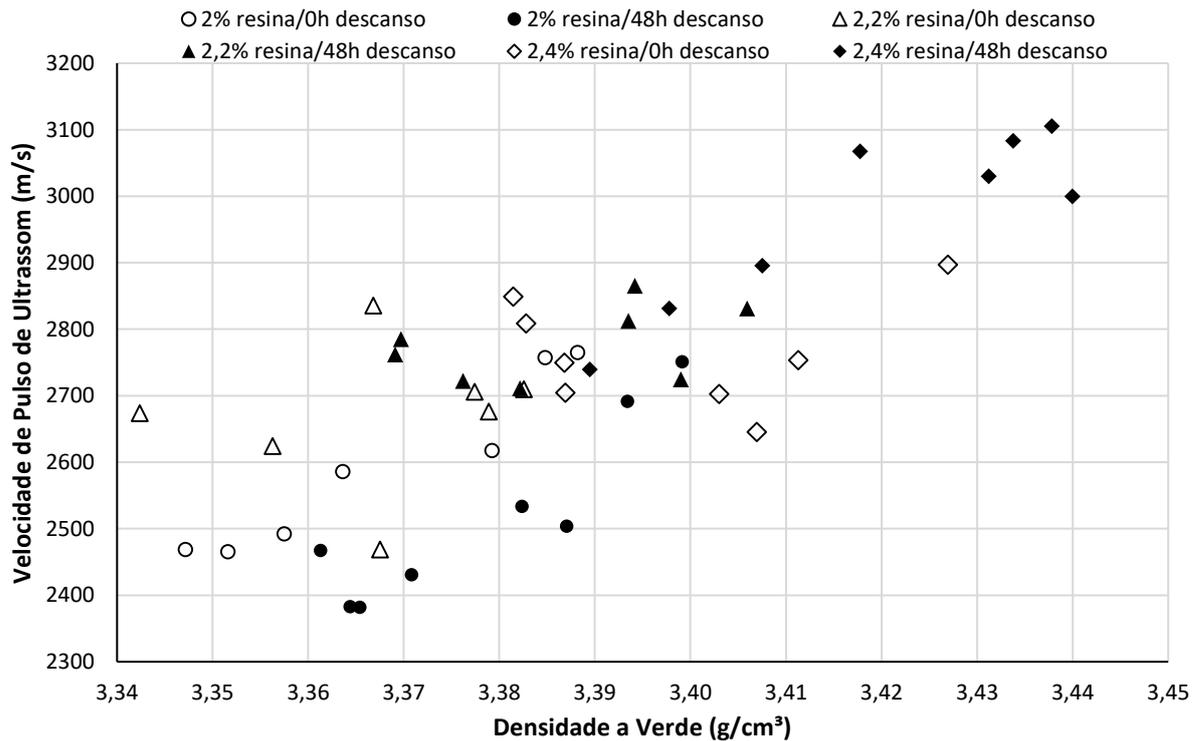
Fonte: Do autor (2020)

É possível verificar pelo gráfico que houve um aumento na densidade a verde com o aumento da resina e do tempo de descanso. Pelos resultados dos testes estatísticos (APÊNDICE C), na prensagem à vácuo não houve uma diferença estatisticamente significativa entre as misturas com e sem o tempo de descanso. Além disso, não é possível verificar um aumento estatisticamente significativo com o aumento da resina entre 2 e 2,2%. Mas, há um aumento significativo quando a mistura é preparada com 2,4% de resina, alcançando altos valores de densidade a verde, especialmente para a mistura com tempo de descanso. Entretanto, o teste estatístico indicou que as médias para as misturas com 2,4% de resina com 48 hora de descanso e sem descanso são iguais para o nível de significância de 5%. O maior valor para a densidade a verde foi obtido para a mistura com 2,4% de resina no descanso de 48 horas, para o valor de 3,440 g/cm³.

A prensagem a vácuo permite que os tijolos sejam prensados sem o tempo de descanso gerando um mesmo resultado para a quantidade de resina entre 2,0 e 2,4%, por que permitem a liberação do ar interno do material, responsável por um dos tipos de laminação. Os resultados

desse teste indicam que o uso de vácuo pode eliminar a necessidade de submeter a mistura ao tempo de descanso, por reduzir a chance de laminação por aprisionamento de ar na alta viscosidade da massa com resina. Na figura 4.16 tem-se os resultados da velocidade de ultrassom para os tijolos prensados à vácuo.

Figura 4.16 – Gráfico da velocidade de ultrassom em função da densidade a verde para os tijolos prensados a vácuo.

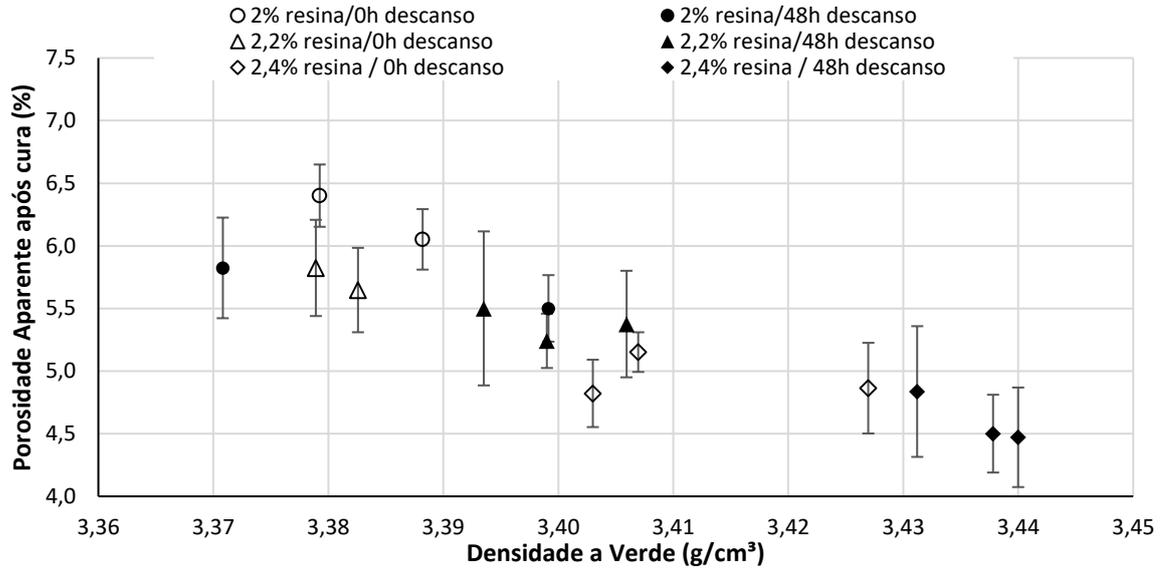


Fonte: Do autor (2020).

No geral, tem-se que o aumento da densidade acompanha o aumento da velocidade de ultrassom dos tijolos. Como as misturas com maiores quantidades de resina obtiveram maiores densidades, também foram as que obtiveram maiores velocidades de ultrassom, independente do aumento de fase líquida no material. Esse resultado questiona se o aumento na quantidade de resina influencia tanto a velocidade de ultrassom, ou se a diminuição das velocidades para os testes anteriores realmente decorre do aumento de fase líquida. É evidente que houve uma redução drástica de defeitos internos quando se compara as escalas. Para os testes de 1,8% de resina e 2 e 2,2%, as velocidades de ultrassom ficaram entre 1100 e 2600 m/s, enquanto que para os tijolos prensados a vácuo, os valores ficaram entre 2300 e 2900 m/s, para a faixa de densidade entre 3,34 e 3,40 g/cm³. Pelo resultado do ultrassom, tem-se duas possibilidades: a redução do ar aprisionado, que deve causar uma redução da porosidade aparente como

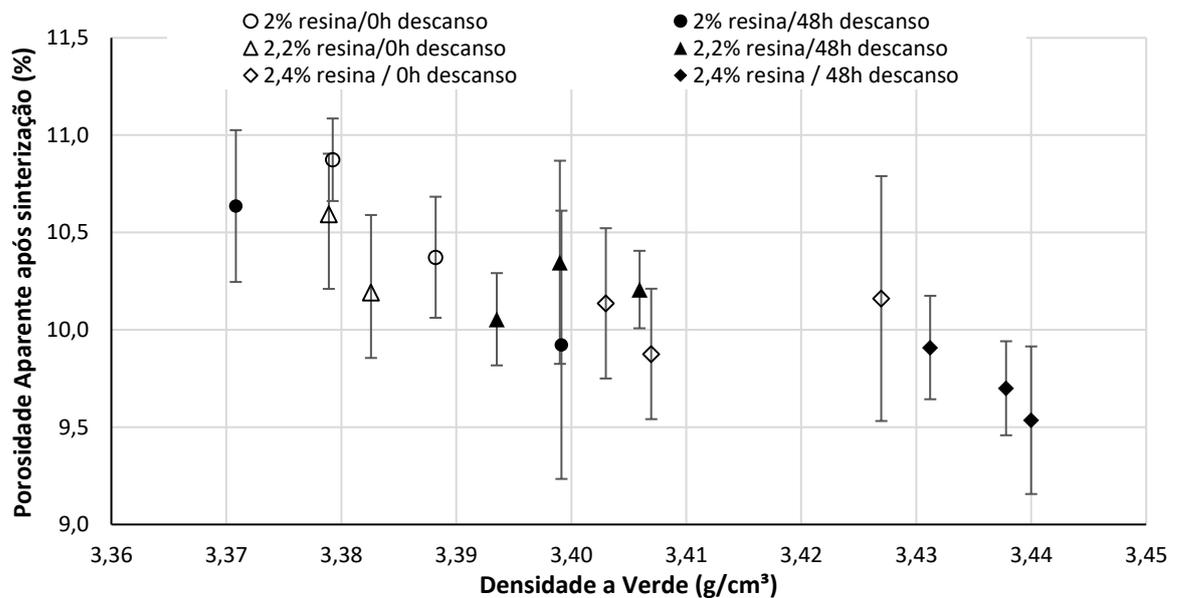
consequência, ou aspectos morfológicos dos poros, como a distribuição e tamanho de poros, que não são quantificados na medição de porosidade aparente sozinha. A porosidade aparente após a cura a 180°C dos tijolos estão na figura 4.17 e após sinterização na figura 4.18.

Figura 4.17. Porosidade aparente por densidade a verde dos tijolos prensados à vácuo após cura.



Fonte: Do autor (2020)

Figura 4.18 – Porosidade aparente por densidade a verde dos tijolos prensados à vácuo após sinterização.



Fonte: Do autor (2020)

A tendência de redução da porosidade aparente em função do aumento de densidade se manteve, com pequenas variações em relação aos testes anteriores. Para as densidades verde

acima de $3,40 \text{ g/cm}^3$, observa-se uma diminuição na densidade a verde para próximo ao valor encontrado na literatura de porosidade aparente para esse tipo de material. O aumento da densidade a verde ainda promove uma diminuição da porosidade para valores próximos de 4,5% após cura, e 9,5%, para as densidades próximas a $3,44 \text{ g/cm}^3$. As porosidades aparentes após a sinterização mantiveram a tendência de redução, como observado anteriormente, e os gráficos para a porosidade após cura e após sinterização são semelhantes. O aumento da porosidade foi 90,78% (desvio padrão = 15,67%), valor superior aos valores encontrados anteriormente. Com a substituição do formato do molde, poderia haver uma variação na distribuição de massa ao longo do tijolo refratário, assim afetando a barra de erros da porosidade, mas com os valores de desvio obtidos, não é possível afirmar se a mudança do molde tem grande influencia nesse parâmetro.

É interessante do ponto de vista científico, saber que é possível alcançar esses valores de porosidade aparente para esse material, alterando nada mais que parâmetros de processamento. Entretanto, este trabalho só avalia a relação da porosidade aparente com a densidade a verde obtida na prensa, e nenhuma outra propriedade desejada no material refratário. A porosidade aparente reduzida tende a aumentar a resistência à corrosão e abrasão, mas influencia negativamente em outras propriedades, como a dilatação térmica e condutividade térmica. É necessário avaliar qual o parâmetro ideal para a aplicação desejada.

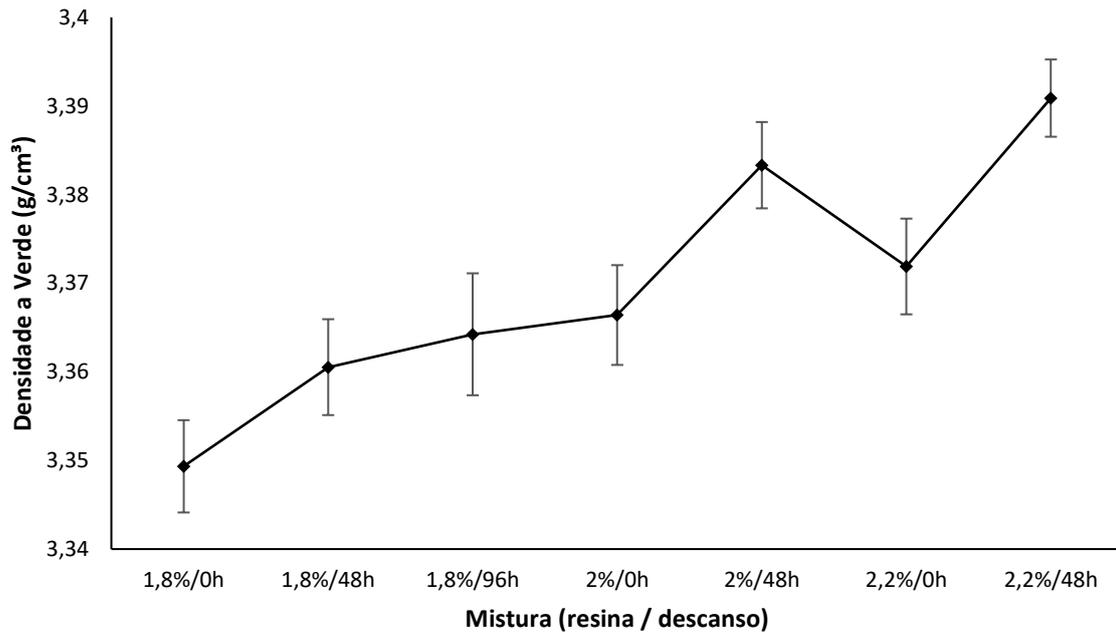
4.4 Comparações entre os resultados

No primeiro teste, variando o tempo de descanso para a mistura com 1,8% de resina, temos que não há um aumento estatisticamente significativo para um descanso da mistura por mais de 48 horas. Em um trabalho futuro, pode ser interessante mensurar qual o tempo mínimo necessário de descanso para existir uma diferença estatisticamente significativa, com o objetivo de reduzir o tempo de descanso sem prejudicar a qualidade do produto final.

Comparando os resultados para as misturas com 1,8%, 2% e 2,2%, temos que houve um aumento estatisticamente significativo para as misturas com 2% e 2,2% de resina e 48 horas de descanso (APÊNDICE D), resultando em um aumento de densidade para $3,392 \text{ g/cm}^3$ ($\sigma = 0,007 \text{ g/cm}^3$) para as pressões acima de 19 kN/cm^3 , o que resultou em uma porosidade após cura próxima ao especificado na literatura. Um resultado inusitado da estatística realizada para esses testes, foi o de que a diferença entre as médias para as misturas com 2 e 2,2% de resina e nenhum tempo de descanso e as misturas com 1,8% de resina e 48 e 96 horas de descanso não apresentou diferença estatística significativa. O aumento de resina, nesse caso, foi capaz de compensar o

efeito do tempo de descanso da mistura no aspecto de aumentar a densidade. Entretanto, a partir dos resultados das velocidades de ultrassom, as misturas sem descanso apresentam maiores valores e estão mais suscetíveis à laminação. Na figura 4.19 está o gráfico para a variação na densidade a verde por mistura.

Figura 4.19 – Gráfico da densidade a verde em função da mistura, variando resina e tempo de descanso.



Fonte: Do autor (2020).

Apesar do aumento da densidade a verde, as velocidades de ultrassom indicaram uma possibilidade de defeitos internos e ar aprisionado na massa de resina e material cerâmico, o que levou à execução do teste utilizando o vácuo durante a prensagem. Na tabela 4.3 tem-se os valores de médias comparadas das misturas prensadas a vácuo e sem vácuo.

Tabela 4.3 – Valores de densidade a verde média para as misturas de mesma quantidade de resina e tempo de descanso prensadas com e sem vácuo.

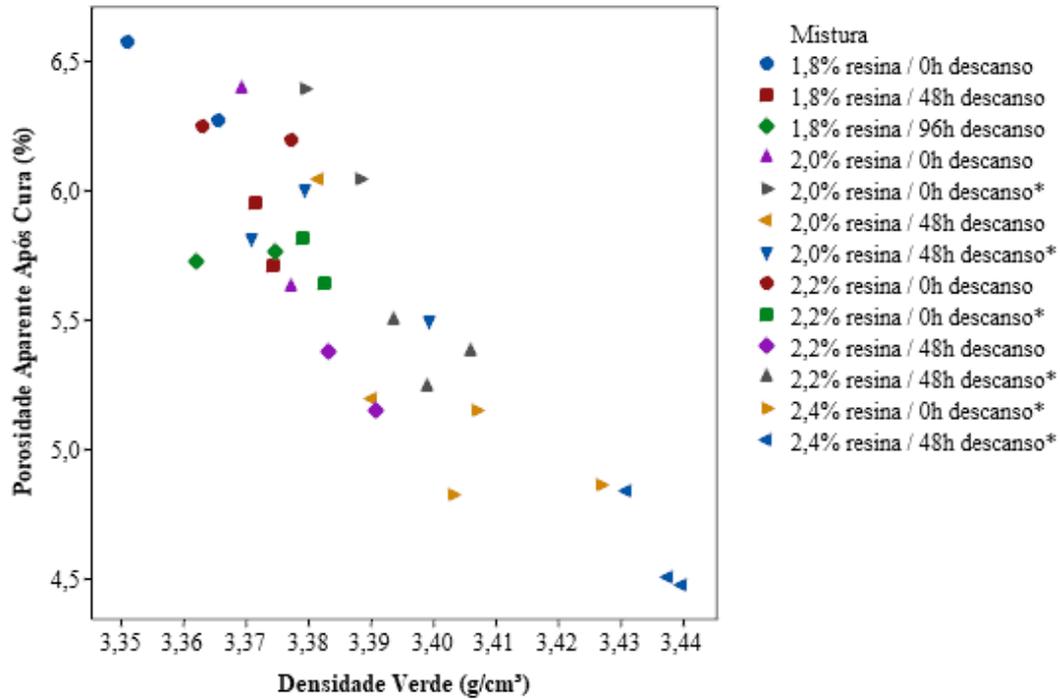
Quantidade de resina (%)/tempo de descanso (horas)	Média de densidade a verde (g/cm³)	
	sem vácuo	com vácuo
2,0 / 0	3,367	3,364
2,0 / 48	3,383	3,378
2,2 / 0	3,372	3,364
2,2 / 48	3,391	3,386
2,4 / 0	-	3,398
2,4 / 48	-	3,419

Fonte: Do autor (2020)

Para as misturas com mesma quantidade de resina, os valores não tiveram diferença de médias significativa, entre as prensagens com e sem vácuo (APÊNDICE D). Houve, entretanto um aumento da densidade a verde para a mistura de 2,4% de resina em comparação com as outras, mas o tempo de descanso não fez diferença estatisticamente significativa. A prensagem à vácuo pode eliminar a necessidade do tempo de descanso para a faixa de quantidade de resina avaliada nesse tipo de material, mantendo a qualidade dos tijolos finais e porosidade aparentes próximas. Além disso, a prensagem à vácuo permite o aumento da quantidade de resina no tijolo para aumentar a densidade a verde. Neste trabalho foi avaliado o aumento até 2,4% de resina, mas um trabalho futuro pode vir a quantificar até qual quantidade de resina esse aumento gera mudanças positivas no material.

Nas porosidades aparentes, os valores para a porosidade após cura e após sinterização mantiveram a mesma tendência quando comparados entre si, e um aumento de porosidade aparente entre 80 e 90%. Como os resultados seguiram a mesma tendência quando comparados com os resultados curados, a avaliação da porosidade após a cura pode ser utilizada como um bom indicativo da qualidade do produto após a sinterização. Nesse aspecto, o aumento de resina e variação do tempo de mistura não teve uma influência significativa. Na figura 4.20 está um gráfico de dispersão para os valores de porosidade aparente médio encontrados para os tijolos curados a 180°C e na figura 4.21 está o gráfico de dispersão para os tijolos sinterizados à 1000°C.

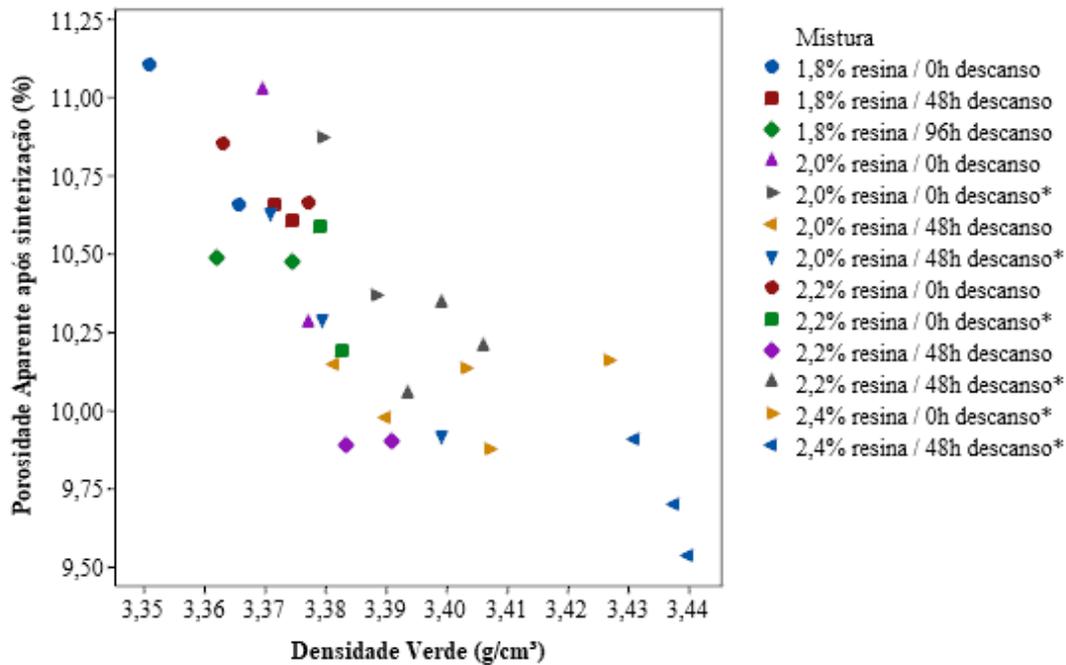
Figura 4.20 – Gráfico de Dispersão para as medidas de porosidade aparente para as misturas após cura.



Legenda: as misturas com * foram prensadas à vácuo.

Fonte: Do autor (2020)

Figura 4.21 – Gráfico de Dispersão para as medidas de porosidade aparente para as misturas após sinterização.



Legenda: as misturas com * foram prensadas à vácuo.

Fonte: Do autor (2020)

Os gráficos de dispersão para os tijolos curados e os tijolos sinterizados seguem a mesma tendência com pequenas variações. Para os tijolos com mais resina, alcançou-se menores porosidades por ter alcançado maiores densidades, e os tijolos com menores quantidades de resina alcançaram densidades médias menores, portanto, maiores porosidades, como mostra a tendência aparentemente linear do gráfico de dispersão. Um futuro trabalho poderia investigar mais a fundo essa dependência linear da porosidade aparente com a densidade para entender se o comportamento entre esses parâmetros é proporcional, e como alterações na mistura podem alterar a inclinação da curva.

O aumento da velocidade de ultrassom, principalmente para as misturas prensadas à vácuo, pode estar indicando uma mudança morfológica nos poros do material, critério que não foi verificado no trabalho. Seria interessante em um trabalho futuro, a avaliação do formato, tamanho e distribuição desses poros no material, para uma análise mais completa das alterações de parâmetros de processo.

5 CONCLUSÃO

Deste estudo são retiradas algumas conclusões fundamentais para a avaliação do aumento de densidade e redução de porosidade para um material de impacto de painéis de aço. O primeiro, e mais importante, é que é possível aumentar a densidade do material de maneira significativa variando somente parâmetros de processo: o tempo de descanso da mistura e a quantidade de resina utilizada. Além disso, foi observado que o aumento de resina e o tempo de descanso influenciam a densidade a verde de maneiras diferentes.

Ao aumentar a resina nos intervalos estabelecidos neste trabalho, teve-se um aumento da densidade a verde do tijolo com um todo, com pouca variação na inclinação da curva. Das avaliações estatísticas realizadas, ficou claro que a curva de densidade a verde do material com maior quantidade de resina se deslocou para cima, mas manteve um formato aproximado.

Já para o tempo de descanso, concluiu-se que a forma da curva logarítmica é alterada, sendo alcançadas maiores densidades para um menor regime de pressão, quando comparado com o material sem o tempo de descanso, mas até certa pressão, próximo de 23 kN/cm². Para os testes realizados acima de 20 kN/cm² de pressão, as peças apresentaram laminação e redução da densidade, sendo esses efeitos mais evidentes nas misturas sem descanso. O tempo de descanso apresentou outra alteração fundamental na mistura, o aumento da velocidade de ultrassom. As misturas prensadas após o tempo de descanso de 48 horas apresentaram maiores valores para a velocidade de ultrassom, indicando uma menor presença de defeitos internos.

Verificando uma terceira alteração no processo, a prensagem à vácuo, não foi evidenciado diferença entre as misturas com teor de resina entre 2 e 2,2%, e também não foi verificada melhora na mistura devido ao tempo de descanso, nem mesmo na mistura com 2,4% de resina. Mas, na prensagem à vácuo foi possível a utilização de maior quantidade de resina sem que ocorresse laminação, devido à retirada de ar da mistura, além do aumento da velocidade de ultrassom.

A porosidade aparente foi um parâmetro que não apresentou variação de acordo com o método utilizado, seja o aumento de resina ou tempo de descanso. No geral, maiores densidades geraram menores porosidades aparente. A densidade a verde foi o parâmetro que realmente influenciou a porosidade aparente, seja ela após a cura ou após a sinterização: uma maior densidade a verde resultou em menor porosidade aparente. Portanto, o controle da densidade a verde é capaz de estimar a porosidade do material refratário final, mas outras propriedades precisam ser avaliadas para determinação do melhor processamento a ser aplicado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**. 1ª ed. LONDRES: ISTE, 1988. 563 p.
- CARNIGLIA, S.; BARNA, G. **Handbook Of Industrial Refractories Technology**. 1ª ed. Nova Jersey: Noyes Publications, 1992. 627 p.
- GUPTA, R. C. **Fuels, Furnace and Refractories**. 1ª ed. Delhi: PHI Learning, 2016. 496 p.
- MAJI, S.; URAKAWA, O.; INOUE, T. The structure and viscoelasticity of novolac resins. **Polymer Journal**, v. 46, p. 584-591, 2014.
- MONDOL, S. A review of Steelmaking Technologies. **International Journal of Science and Research**, v. 5, n. 2, p. 283-286, 2016.
- PANDOLFELLI, V. C.; BITENCOURT, C. S. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**, v. 59, p.1-26, 2013.
- PANDOLFELLI, V. C. et al. Role of catalytic agents and processing parameters in the grafitization process of a carbon-based refractory binder. **Ceramics International**, v. 41, p. 13320-13330, 2015.
- PILATO, L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong. **Reactive & Functional Polymers**, v. 73, p. 270-277, 2013.
- REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ª ed. New York: Wiley Interscience, 1995. 688 p.
- ROMAGNOLI, M. et al. A non-destructive method to assess delamination of ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1631-1636, 2007.
- SANTOS, M. F. et al. Enhanced numerical tool to evaluate steel ladle thermal losses. **Ceramics International**, v. 44, p. 12831 – 12840, 2018.
- SARKAR, R. **Refractory Technology: Fundamentals and Applications**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017. 283 p.
- SCHACHT, C. A. (Ed.). **Refractories Handbook**. Nova York: Marcel Dekker, 2004. 499 p.
- SCHULLE, W.; ULBRICHT, J. Influence of different carbonaceous binders on the properties of refractories. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 31, n. 5, p. 419-525, 1992.
- SURENDRANATHAN, A. O. **An Introduction to Ceramics and Refractories**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2015. 479 p.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. 1^a ed. Wakefield: Institute of Materials. 2010. 320 p.

VERT, T. **Refractory Materials Selection for Steelmaking**. Nova Jersey: J. Wiley, 2016. 372 p.

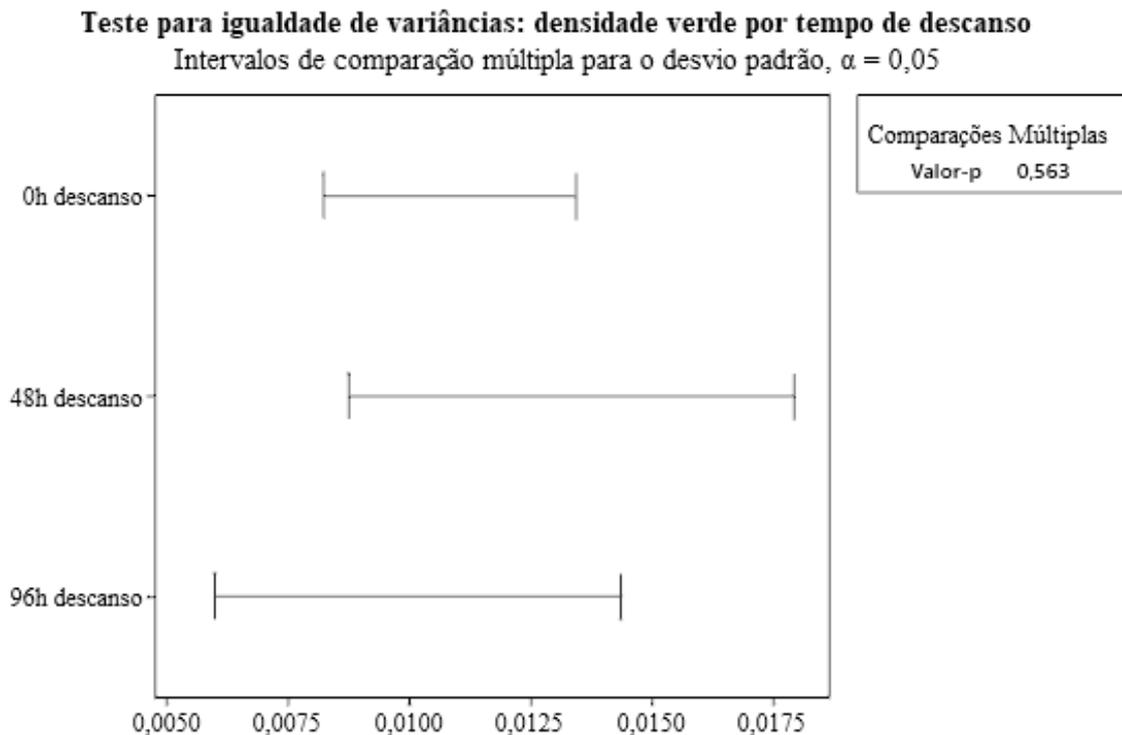
APÊNDICE A – Análise de variância para o teste com 1,8% de resina

Resultados da análise estatística para os dados do teste com 1,8% de resina e variação no tempo de descanso das misturas. O software utilizado para a análise foi o Minitab 19. O primeiro teste foi a verificação da igualdade de variância para aplicação do método de análise de variâncias.

As hipóteses utilizadas são H_0 : todas as variâncias são iguais e H_1 : nem todas as variâncias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

O resultado gráfico para o teste está na figura A.1.

Figura A.1 – Teste para igualdade de variâncias.



Fonte: Do autor (2020)

Para os intervalos que não houverem sobreposição, as variâncias são diferentes. Todos os intervalos se sobrepuseram, com valor-p de 0,563, aceitando a hipótese H_0 .

Para a análise de médias, as hipóteses utilizadas são H_0 : todas as médias são iguais e H_1 : nem todas as médias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

Para essa análise foi considerado que as variâncias são iguais, como verificado anteriormente. O valor-p para a análise de variância foi de 0,003, refutando H_0 . As médias e desvios padrões para cada mistura estão na tabela A.1.

Tabela A.1 – Médias e Desvios Padrão para cada mistura com resina de 1,8%.

Rótulo	N	Média	DesvPad	IC de 95%
0h descanso	14	3,34934	0,00959	(3,34393; 3,35475)
48h descanso	13	3,36053	0,01134	(3,35492; 3,36615)
96h descanso	8	3,36424	0,00779	(3,35708; 3,37140)

Fonte: Do autor (2020)

Além da análise de variância foi realizada uma análise de comparações emparelhadas de Tukey com o resultado apresentado na tabela A.2, separando as misturas iguais por agrupamento.

Tabela A.2 – Informações de Agrupamento Usando Método de Tukey e 95% de Confiança.

Rótulo	N	Média	Agrupamento
96h descanso	8	3,36424	A
48h descanso	13	3,36053	A
0h descanso	14	3,34934	B

Legenda: Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020)

Os resultados dos testes simultâneos dos níveis de comparação estão na tabela A.3 e representados graficamente na figura A.2.

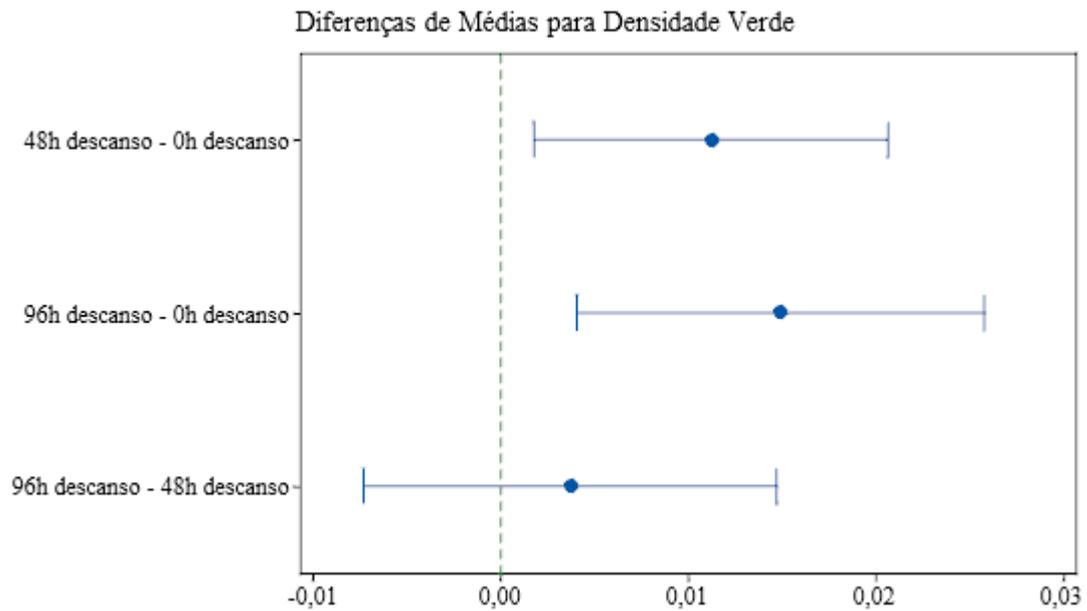
Tabela A.3 – Testes Simultâneos de Tukey para as Diferenças de Médias

Diferença de Níveis	Diferença de Médias	Valor-p
48h descanso - 0h descanso	0,01119	0,017
96h descanso - 0h descanso	0,01490	0,005
96h descanso - 48h descanso	0,00370	0,688

Legenda: Nível de confiança individual = 98,06%

Fonte: Do autor (2020)

Figura A.2 – Gráfico para os Índices de confiança simultâneos usando o teste de Tukey.



Legenda: intervalos que não contém o 0 possui as médias significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020)

De acordo com o teste de Tukey, as médias que são significativamente diferentes, as que não contém o valor 0, são entre as misturas sem descanso e 48 horas de descanso, e as misturas sem descanso e com 96 horas de descanso.

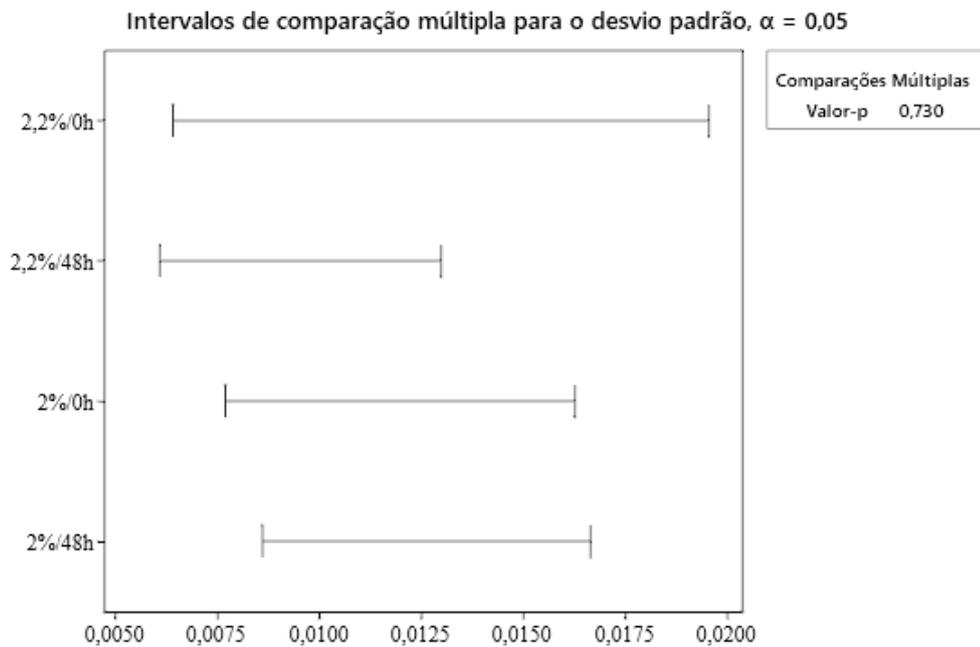
APÊNDICE B – Análise de variância para o teste com 2% e 2,2% de resina

Resultados da análise estatística para os dados do teste com 2 e 2,2% de resina e variação no tempo de descanso das misturas. O primeiro teste foi a verificação da igualdade de variância para aplicação do método de análise de variâncias.

As hipóteses utilizadas são H_0 : todas as variâncias são iguais e H_1 : nem todas as variâncias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

O resultado gráfico para o teste está na figura B.1.

Figura B.1 – Teste para igualdade de variâncias.



Fonte: Do autor (2020)

Para os intervalos que não houverem sobreposição, as variâncias são diferentes. Todos os intervalos se sobrepueram, com valor-p de 0,730, aceitando a hipótese H_0 .

Para a análise de médias, as hipóteses utilizadas são H_0 : todas as médias são iguais e H_1 : nem todas as médias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

Para essa análise foi considerado que as variâncias são iguais, como verificado anteriormente. O valor-p para a análise de variância foi de 0,000, refutando H_0 . Na tabela B.1 estão os resultados para as médias, desvios padrão e intervalos de confiabilidade de 95% para cada mistura.

Tabela B.1 – Valores para as médias de densidade a verde para as misturas com 2 e 2,2% de resina.

Rótulo	Nº	Média (g/cm³)	Desvio Padrão (g/cm³)	IC de 95%
2,2%/0h	13	3,37189	0,01002	(3,36648; 3,37729)
2,2%/48h	20	3,39089	0,00829	(3,38654; 3,39525)
2%/0h	12	3,36641	0,00991	(3,36079; 3,37204)
2%/48h	16	3,38332	0,01096	(3,37845; 3,38818)

Fonte: Do autor (2020)

Além da análise de variância foi realizada uma análise de comparações emparelhadas de Tukey com o resultado apresentado na tabela B.2, separando as misturas iguais por agrupamento.

Tabela B.2 – Informações de Agrupamento Usando Método de Tukey e 95% de Confiança.

Rótulo	N	Média	Agrupamento
2,2%/48h	20	3,39089	A
2%/48h	16	3,38332	A
2,2%/0h	13	3,37189	B
2%/0h	12	3,36641	B

Legenda: Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020)

Os resultados dos testes simultâneos dos níveis de comparação estão na tabela B.3 e representados graficamente na figura B.2.

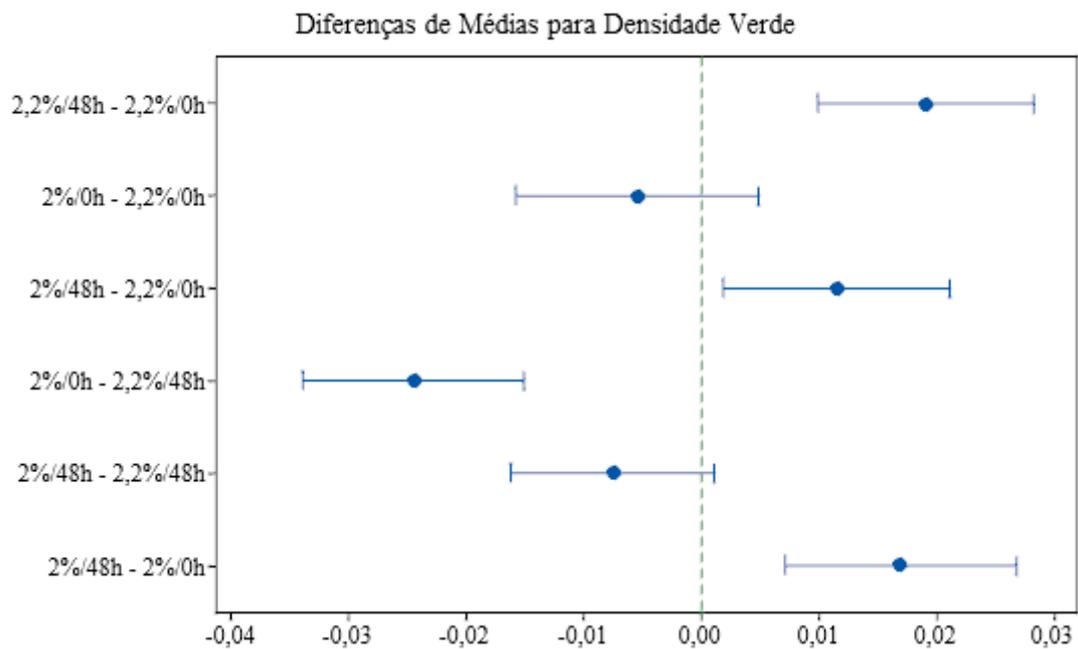
Tabela B.3 – Testes Simultâneos de Tukey para as Diferenças de Médias

Diferença de Níveis	Diferença de Médias	Valor-p
2,2%/48h - 2,2%/0h	0,01901	0,000
2%/0h - 2,2%/0h	-0,00547	0,501
2%/48h - 2,2%/0h	0,01143	0,014
2%/0h - 2,2%/48h	-0,02448	0,000
2%/48h - 2,2%/48h	-0,00758	0,105
2%/48h - 2%/0h	0,01690	0,000
2,2%/48h - 2,2%/0h	0,01901	0,000

Legenda: Nível de confiança individual = 98,95%

Fonte: Do autor (2020)

Figura B.2 – Gráfico para os Índices de confiança simultâneos usando o teste de Tukey.



Legenda: intervalos que não contém o 0 possui as médias significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020).

De acordo com o teste de Tukey, as médias que são significativamente diferentes, as que não contém o valor 0, são entre as misturas 2,2% com e sem descanso, as misturas 2% com 48 horas de descanso e a mistura 2,2% com 0 horas de descanso e as misturas com 2% de resina, com e sem descanso.

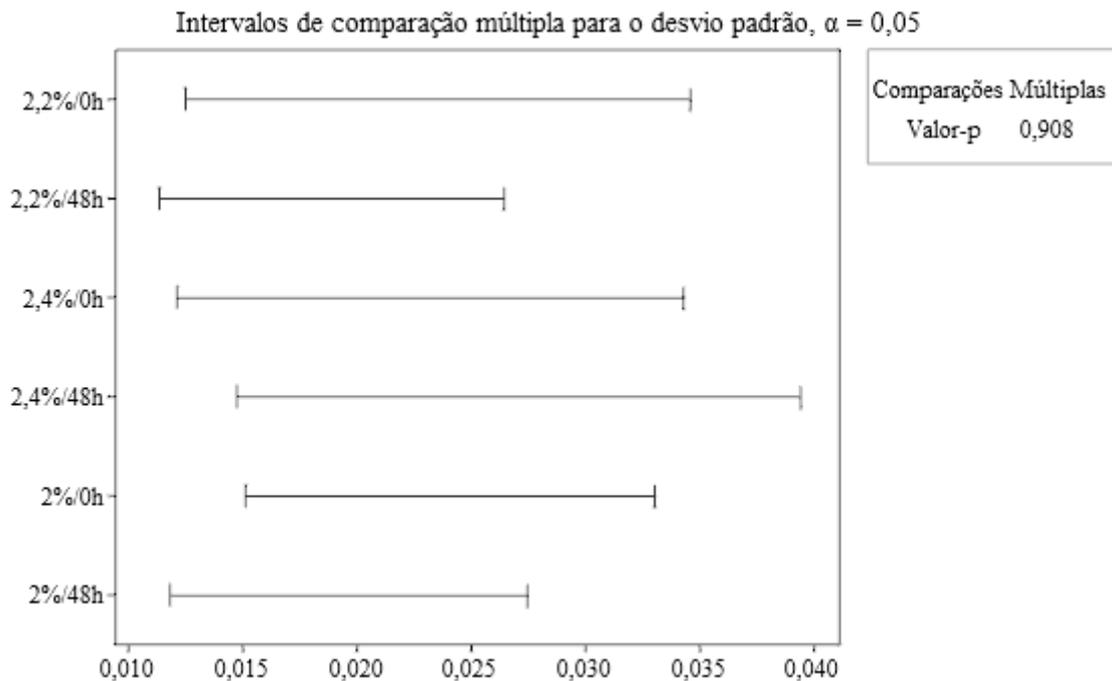
APÊNDICE C – Análise de variância para o teste com aplicação de vácuo

Resultados da análise estatística para os dados do teste com variação de resina tempo de descanso das misturas e prensagem utilizando vácuo. O primeiro teste foi a verificação da igualdade de variância para aplicação do método de análise de variâncias.

As hipóteses utilizadas são H_0 : todas as variâncias são iguais e H_1 : nem todas as variâncias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

O resultado gráfico para o teste está na figura C.1.

Figura C.1. – Teste para igualdade de variâncias das misturas prensadas à vácuo.



Fonte: Do autor (2020).

Para os intervalos que não houverem sobreposição, as variâncias são diferentes. Todos os intervalos se sobrepueram, com valor-p de 0,908, aceitando a hipótese H_0 .

Para a análise de médias, as hipóteses utilizadas são H_0 : todas as médias são iguais e H_1 : nem todas as médias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05.

Para essa análise foi considerado que as variâncias são iguais, como verificado anteriormente. O valor-p para a análise de variância foi de 0,000, refutando H_0 . Na tabela C.1 estão os resultados para as médias, desvios padrão e intervalos de confiabilidade de 95% para cada mistura.

Tabela C.1 – Valores para as médias de densidade a verde para as misturas prensadas a vácuo.

Rótulo	Nº	Média (g/cm³)	Desvio Padrão (g/cm³)	IC de 95%
2%/0h	8	3,36357	0,017	(3,35176; 3,37537)
2%/48h	8	3,37799	0,014	(3,36618; 3,38979)
2,2%/0h	8	3,36381	0,016	(3,35200; 3,37561)
2,2%/48h	8	3,38623	0,014	(3,37443; 3,39804)
2,4%/0h	8	3,39828	0,016	(3,38648; 3,41009)
2,4%/48h	8	3,41942	0,019	(3,40762; 3,43122)

Fonte: Do autor (2020)

Além da análise de variância foi realizada uma análise de comparações emparelhadas de Tukey com o resultado apresentado na tabela C.2, separando as misturas iguais por agrupamento.

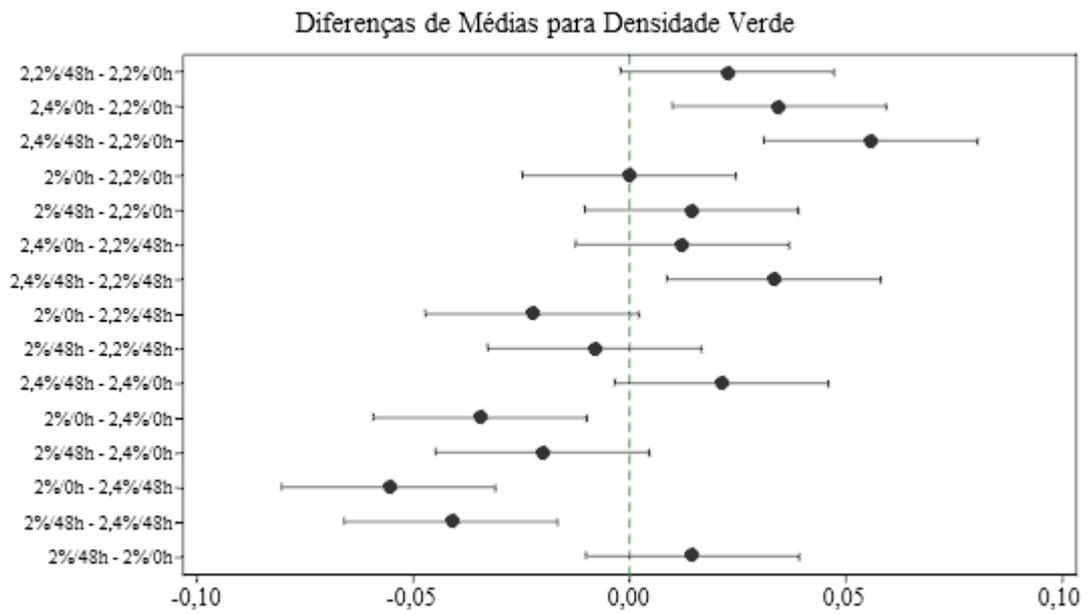
Tabela C.2 – Informações de Agrupamento Usando Método de Tukey e 95% de Confiança.

Rótulo	Nº	Média (g/cm³)	Agrupamento		
2,4%/48h	8	3,41942	A		
2,4%/0h	8	3,39828	A	B	
2,2%/48h	8	3,38623		B	C
2%/48h	8	3,37799		B	C
2,2%/0h	8	3,36381			C
2%/0h	8	3,36357			C

Fonte: Do autor (2020)

A representação gráfica do teste de Tukey está na figura C.2, comparando cada par de misturas.

Figura C.2 – Gráfico para os Índices de confiança simultâneos usando o teste de Tukey.



Fonte: Do autor (2020)

APÊNDICE D – Estatísticas das comparações entre os testes realizados

Resultados da análise estatística para os dados do teste com variação de resina tempo de descanso das misturas e prensagem utilizando vácuo. O primeiro teste foi a verificação da igualdade de variância para aplicação do método de análise de variâncias. As hipóteses utilizadas são H_0 : todas as variâncias são iguais e H_1 : nem todas as variâncias são iguais. O nível de significância adotado foi de 0,05. O valor-p do teste de igualdade das variâncias foi de 0,127, aceitando a hipótese nula.

Para a comparação entre os valores foi feito uma análise de variância para comparação das médias. O resultado foi um valor-p de 0,000 refutando a hipótese nula: as médias são diferentes. Para compará-las, foi realizado um teste de Tukey. O resultado está na tabela D.1.

Tabela D.1. Comparações Emparelhadas de Tukey para as misturas prensadas sem vácuo.

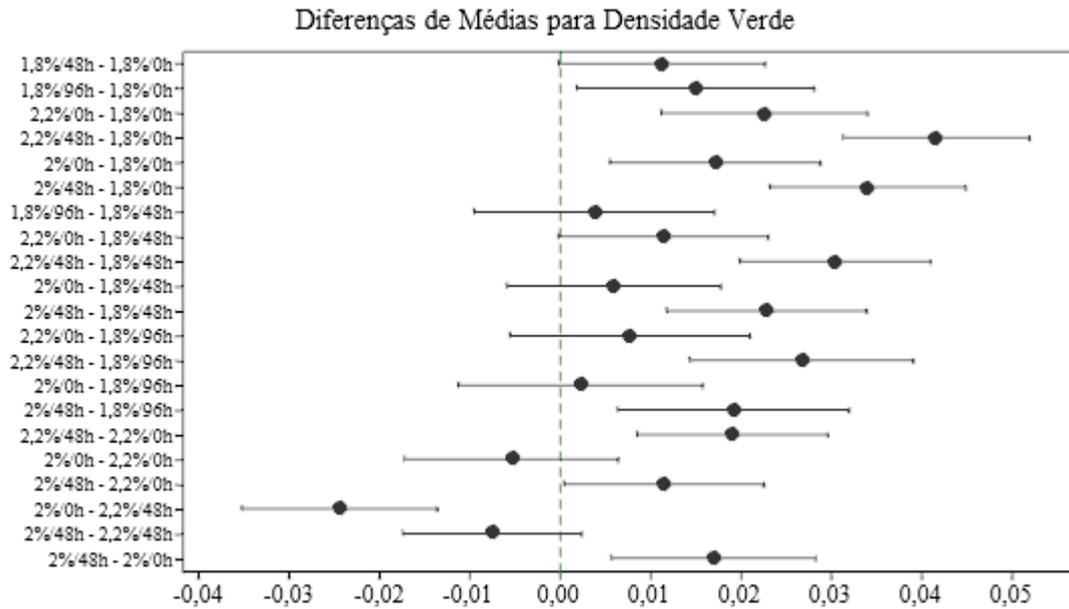
Mistura	N	Média	Agrupamento
2,2%/48h	20	3,39089	A
2%/48h	16	3,38332	A
2,2%/0h	13	3,37189	B
2%/0h	12	3,36641	B
1,8%/96h	8	3,36424	B
1,8%/48h	13	3,36053	B C
1,8%/0h	14	3,34934	C

Legenda: Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020).

O resultado gráfico para o teste de Tukey está na figura D.1, comparando cada par de misturas.

Figura D.1 – Teste de Tukey para as misturas prensadas com e sem vácuo.



Legenda: Se o intervalo não contém o 0 significa que as médias são significativamente diferentes.

Fonte: Do autor (2020).

O mesmo teste foi aplicado para as misturas prensadas sem vácuo e com vácuo, com teor comparáveis de resina. O resultado está na tabela D.3.

Tabela D.1. Comparações Emparelhadas de Tukey para as misturas com e sem vácuo.

Rotulo	N	Média	Agrupamento
2,4%/48h*	8	3,41942	A
2,4%/0h*	8	3,39828	A B
2,2%/48h	20	3,39089	B
2,2%/48h*	8	3,38623	B C
2%/48h	16	3,38332	B C
2%/48h*	8	3,37799	B C D
2,2%/0h	13	3,37189	C D
2%/0h	12	3,36641	D
2,2%/0h*	8	3,36381	D
2%/0h*	8	3,36357	D

Fonte: Do autor (2020).