

# CORRELAÇÃO ENTRE MICROETRUTURA E MÓDULO DE YOUNG DE UM CONCRETO REFRAATÁRIO COM AGREGADOS DE ANDALUZITA SINTERIZADOS A 1000 E 1450°C

G. C. R, Garcia<sup>(1)</sup>, E. M. B, Santos<sup>(1)</sup>, W. S. Resende<sup>(2)</sup>, S. Ribeiro<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)

Estrada Santa Lucrecia, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena SP

[giselicrg@ppgem.eel.usp.br](mailto:giselicrg@ppgem.eel.usp.br)

<sup>(2)</sup> Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR

Avenida IBAR, 2 , CEP 08559-470 – Poá - SP

## RESUMO

*O conhecimento das propriedades elásticas de cerâmicas refratárias para fins estruturais é de fundamental importância para o entendimento da limitação da vida útil e para determinação de várias outras propriedades mecânicas desse material. O concreto refratário utilizado é um aluminoso, 60%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com baixo teor de cimento, contendo agregados de andaluzita em sua composição, sendo utilizado na indústria siderúrgica e de vidro/ fritas devido as suas excelentes propriedades mecânicas e à resistência ao choque térmico. Amostras desse concreto foram sinterizadas a 1000 e 1450°C por 5 horas. Para determinação do módulo de Young das amostras, foi aplicada a técnica de ressonância mecânica de barras, utilizando um equipamento automático.*

*Efetuada as medidas de módulo de Young, observou-se que as amostras sinterizadas a 1450°C apresentaram valores 50% superiores às sinterizadas a 1000°C. Essa diferença tão significativa deve-se à mudança de fases e microestrutura relativa nas duas temperaturas de sinterização.*

Palavras-chave: refratários, concreto, módulo elástico, andaluzita.

## INTRODUÇÃO

A principal propriedade que torna o concreto refratário um material largamente empregado nas indústrias de aço, cimento e vidro é a elevada resistência a altas temperaturas, bem como a resistência ao choque térmico<sup>(1)</sup>. Isso é conseguido devido a suas formulações complexas que requerem alta qualidade das matérias primas, tamanhos precisos de agregados, aditivos modificadores e ligantes<sup>(2-5)</sup>. Basicamente, os concretos refratários são produzidos pela mistura do cimento à base de aluminato de cálcio, CAC, determinadas matérias primas finas, agregados, aditivos e água<sup>(6-7)</sup>.

A hidratação é iniciada após a adição de água na mistura das matérias-primas sólidas (cimento, agregados e finos), formando uma estrutura rígida no concreto a verde e que influenciará, indiretamente, as propriedades finais após a queima. Na hidratação podem ser formadas várias fases, com composições químicas e mineralógicas diferentes e com quantidades também diferentes. Tudo isso depende de vários fatores, como temperatura de cura, relação  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (C/A), quantidade de água adicionada ou presença de impurezas tanto na solução de aluminato quanto na superfície do agregado<sup>(6-8)</sup>.

Um concreto quando submetido à queima após a cura, ou mesmo durante a cura, dependendo da temperatura, sofre alterações das fases constituídas e/ou variação da composição química, principalmente no tocante à água, pois durante o aquecimento o concreto se desidrata. Essas variações promovem uma mudança microestrutural podendo levar a uma melhoria ou diminuição da resistência mecânica do refratário, inclusive a variações de sua densidade, de estrutural e de distribuição e tamanho de poros<sup>(6)</sup>.

A utilização dos CACs deve ser controlada devido à reação a alta temperatura do CaO, oriundo do cimento, com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{SiO}_2$ , normalmente presentes nos concretos de alta alumina, pois esses óxidos associados formam compostos de baixo ponto de fusão que comprometem o desempenho do material a elevadas temperaturas. Porém as composições sem cimento, apresentam macro defeitos e poros, deteriorando as propriedades mecânicas dos concretos<sup>(6)</sup>. A fim de sanar esses problemas agentes alternativos têm sido utilizados como forma de substituir o cimento, mas promover a consolidação dos materiais, como as aluminas hidratáveis, que podem ser compostas por

uma variedade de fases de alumina, e a sílica coloidal, constituída de uma dispersão estável de nanopartículas discretas de sílica amorfa<sup>(6,8,9)</sup>.

A andaluzita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , é um mineral classificado como aluminossilicato de estrutura ortorrômbica que contém cerca de 60% de alumina<sup>(11-12)</sup>. Esse mineral é de grande interesse na indústria de materiais devido a suas propriedades em elevadas temperaturas, como resistência mecânica e resistência ao choque térmico, além do que, acima de 1280°C começa a ocorrer a transformação de fase da andaluzita em mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , também ortorrômbica. A mulitização da andaluzita gera duas fases: uma maior de mulita, cerca de 83%, e o restante de vidro sílica. Se o agregado de andaluzita apresentar inclusões de impurezas de quartzo e o tratamento térmico ultrapassar 1500°C, haverá formação de fase vítrea<sup>(9-12)</sup>.

A mulita é um material cerâmico raro na natureza, por isso o interesse em sua sintetização. Devido as propriedades termomecânicas, suas aplicações são numerosas no campo das cerâmicas avançadas, estrutural e funcional, apresentando baixa expansão e condutividade térmica, alto ponto de fusão, maior que 1800°C, excelente resistência à fluência, boa estabilidade química e resistência ao choque térmico<sup>(13)</sup>.

As propriedades elásticas dos materiais como módulo de Young, E, módulo de cisalhamento, G, e razão de Poisson,  $\mu$ , são indispensáveis na determinação de várias outras propriedades mecânicas dos materiais<sup>(14,15)</sup>.

O módulo de elasticidade é uma medida de rigidez que avalia a resistência do material à deformação elástica. Os materiais que deformam muito elasticamente quando sujeitos a solicitações mecânicas possuem baixo módulo, são indicados quando a deformação é apenas transitória. No entanto, na maioria das aplicações não se deseja a ocorrência de deflexões, ou seja, os materiais devem apresentar alto módulo de elasticidade<sup>(16)</sup>.

Matematicamente, o módulo de elasticidade ou módulo de Young, representado por E, é definido pela Lei de Hooke, equação seguinte, que descreve o comportamento experimental de determinados materiais, nos quais a deformação ( $\epsilon$ ) é praticamente proporcional à tensão( $\sigma$ ) quando as deformações são pequenas<sup>(17)</sup>.

$$\sigma = E\epsilon \quad \text{Equação A}$$

Geralmente os métodos utilizados para tal medida podem ser divididos em duas classes: métodos estáticos e métodos dinâmicos. Os métodos estáticos consistem em solicitar mecanicamente um corpo por meio de aplicação de tensão, podendo ser de tração, compressão, flexão ou torção, com baixas velocidades de aplicação de carga. Os ensaios mais usuais em cerâmicas refratárias são os de compressão ou flexão<sup>(14,15)</sup>.

Os métodos dinâmicos consistem basicamente na determinação da frequência natural de um corpo de prova pelo emprego da energia das ondas elásticas e na medição da velocidade de propagação de onda através de um corpo. As tensões aplicadas nesse método são muito menores que a no primeiro, garantindo que o material está no regime elástico<sup>(15)</sup>. Dentre os métodos dinâmicos, para caracterizar materiais cerâmicos a altas temperaturas, destacam-se as técnicas ultra-sônicas, a técnica de excitação por impulso e a técnica de ressonância mecânica de barras<sup>(16,22)</sup>.

O princípio do método da ressonância mecânica de barras consiste no estímulo de um corpo de prova com frequência variável, na busca das frequências de ressonância de vibração desse corpo e por meio de relações matemáticas determinam-se os módulos elásticos. Essas relações são específicas para cada geometria de corpo de prova<sup>(21, 22)</sup>. Ida e Foster são referenciados como proponentes da metodologia referida<sup>(16)</sup>.

Experimentalmente, um equipamento automático, baseado no método da ressonância de barras, foi desenvolvido para medir as propriedades elásticas do material ( $E$ ,  $G$ ,  $\mu$ ). Este equipamento consiste na passagem de uma vibração mecânica pela amostra através de um transdutor piezelétrico. A vibração é sentida no outro transdutor e transformada em sinal elétrico, transmitida para o programa computacional que registra os picos de ressonância, e de modo interativo calcula o módulo elástico e de cisalhamento, assim como a razão de Poisson<sup>(17,21,22)</sup>. O sistema utilizado é da ATCP/ME-C1198-91 obedecendo a norma ASTM C1198-91<sup>(21)</sup>.

A rigor esse método não poderia ser aplicado a materiais não homogêneos, como o concreto. No entanto, bons resultados são obtidos desde que o corpo de prova tenha dimensões suficientemente grandes e seja feito um número adequado de medidas de modo a minimizar a influência da heterogeneidade do material<sup>(17)</sup>.

O objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento do módulo elástico com a temperatura de sinterização de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita. O aperfeiçoamento desta técnica é de grande interesse, pois em trabalhos futuros ela será aplicada em amostras que sofrerão choque térmico, uma vez que conhecimento da resistência ao choque térmico de materiais refratários é uma das mais importantes características para determinar seu desempenho em muitas aplicações como: revestimento para reatores para indústria química e petroquímica, indústrias siderúrgica, cimento e vidro<sup>(2-5)</sup>. Sem dúvida alguma a caracterização desse concreto também é de grande interesse, pois as propriedades dependem da microestrutura. Sendo assim tentou-se conciliar a aplicação da técnica com o conhecimento das propriedades do material em estudo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção das amostras foram utilizados concreto refratário, fornecido pela Indústria Brasileira de Concretos Refratários, IBAR, e água deionizada. A quantidade de água utilizada foi de 5%*m/m*, sendo a mesma pré estabelecida pela IBAR, uma vez que a finalidade foi agregar resultados a seus produtos.

A Tabela 1 mostra a análise química do concreto em estudo fornecida pela IBAR, sendo a relação cimento/alumina de 2%.

Composto	% Nominal
SiO <sub>2</sub>	35,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
CaO	1,2

O concreto, previamente pesado, foi colocado em uma argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros, onde foi homogeneizado por três minutos a 60 rpm. Em seguida a água foi adicionada lentamente, com a argamassadeira trabalhando, ficando mais um minuto na mesma rotação, e depois um minuto na rotação de 120 rpm. Enquanto a

mistura foi vertida em um molde de aço inoxidável, Figura1, o mesmo foi vibrado em uma mesa vibratória. Em cada moldagem obteve-se 5 barras prismáticas com dimensões de 25x25x150 mm<sup>3</sup>, conforme mostrado na figura 1.

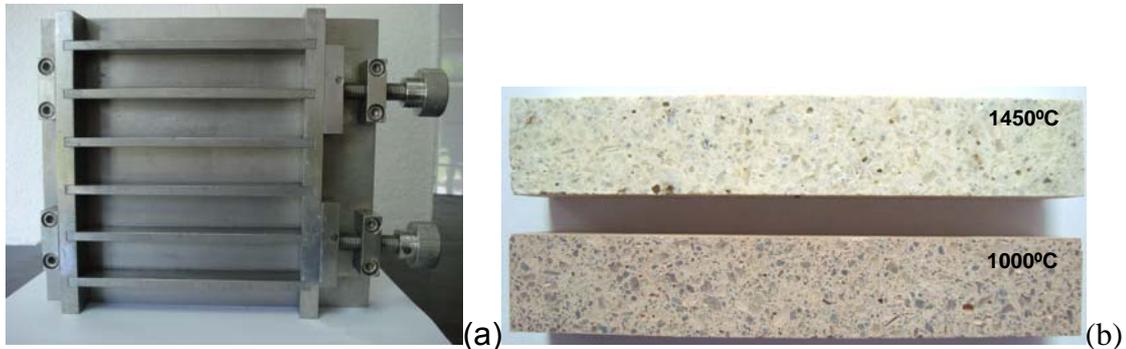


Figura 1 – Fotografias do molde para confecção das barras prismáticas para medidas de módulo elástico (a), e das barras após sinterização a 1000 e 1450°C (b).

Após 24 horas de cura à temperatura ambiente as amostras foram desmoldadas, permanecendo por mais 24 horas na cura, quando então foram secas a 110° em estufa de laboratório por 24 horas. Após secagem as amostras seguiram para etapa de sinterização em forno elétrico sendo adotadas duas temperaturas de sinterização: 1000 e 1450°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min e patamar de sinterização de 5 horas para ambas as temperaturas. As amostras sinterizadas tiveram suas bases retificadas para perfeito alinhamento no equipamento de medida de módulo elástico. As amostras foram pesadas para a realização da medida de módulo elástico, sendo a faixa de frequência adotada na varredura das medidas de 1 a 3 kHz.

Para análise das fases presentes nas amostras, foi utilizado um difratômetro de raios X Siemens, utilizando a radiação Cu-K $\alpha$ , com intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,03°/min. As fotografias foram obtidas com câmera digital da Sony - 7.2 MegaPixel. Para análise de microestrutura, as amostras foram recobertas com um filme fino de carbono e observadas em microscopi eletrônico de varredura, MEV, da LEO, modelo 1450 VP, no modo elétrons secundários.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os resultados de Módulo de Young para as duas temperaturas de sinterização: 1000 e 1450°C. Para cada temperatura foram moldadas várias amostras de bateladas diferentes, sendo assim os resultados apresentados são médias com seus respectivos desvios.

Tabela 2: Medidas do módulo de Young das amostras sinterizadas a 1000 e 1450°C.

Temperatura de Sinterização (°C)	Módulo de Young (Gpa)
1000	$35,89 \pm 1,41$
1450	$55,36 \pm 1,84$

A Figuras 2 mostra as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons espalhados da superfície de fratura das amostras de concreto sinterizadas a 1000 (a, b) e 1450°C (c, d).

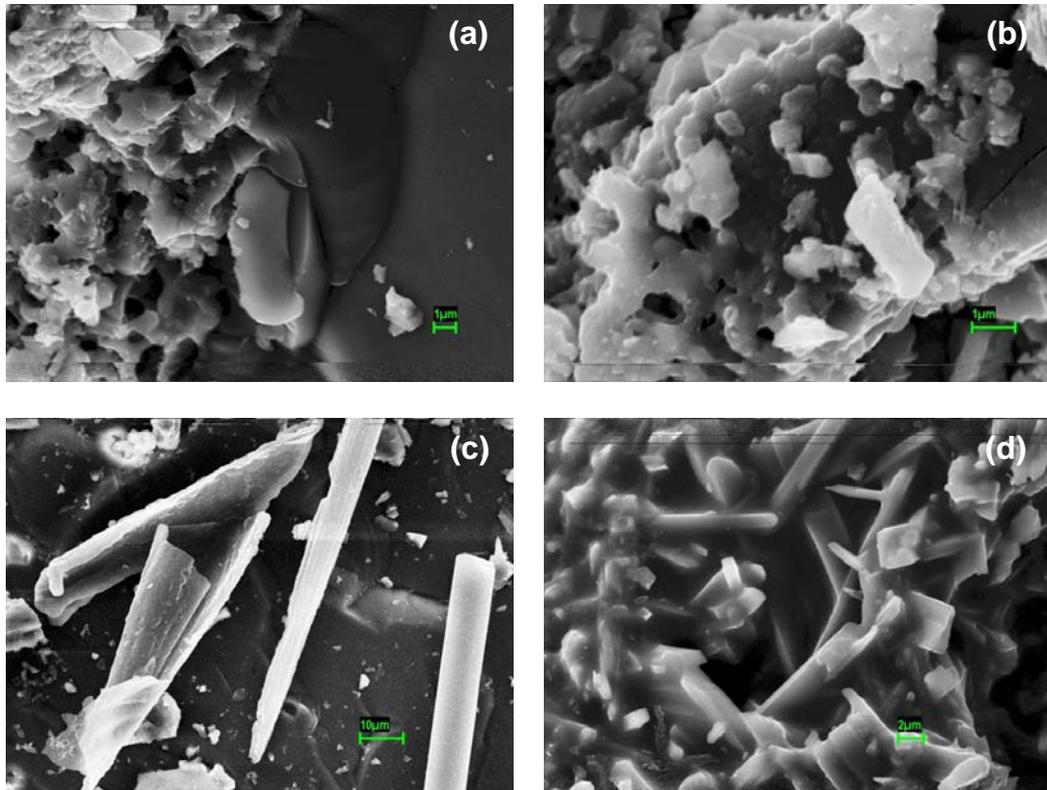


Figura 2: Fotomicrografias obtidas por MEV, elétrons espalhados, da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1000°C (a,b), e a 1450°C (c,d).

Em (a) observa-se a região de interface matriz-agregado do concreto sinterizado 1000°C, e em (b), uma ampliação da região da matriz. Em (c) nota-se o surgimento de agulhas na superfície do agregado do concreto sinterizado a 1450°C. Em (d) têm-se uma ampliação da região da matriz, onde pode-se observar uma quantidade expressiva de bastões, que acredita-se, ser de mulita<sup>(13)</sup>.

Nas figuras 3 e 4 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raio-X das amostras de concreto sinterizadas a 1000 e 1450°C.

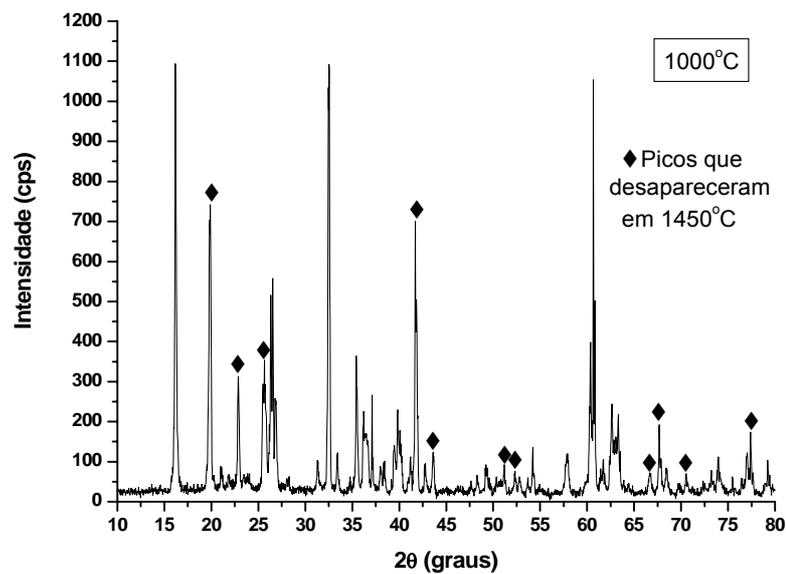


Figura 3: Difratograma do concreto sinterizado a 1000°C.

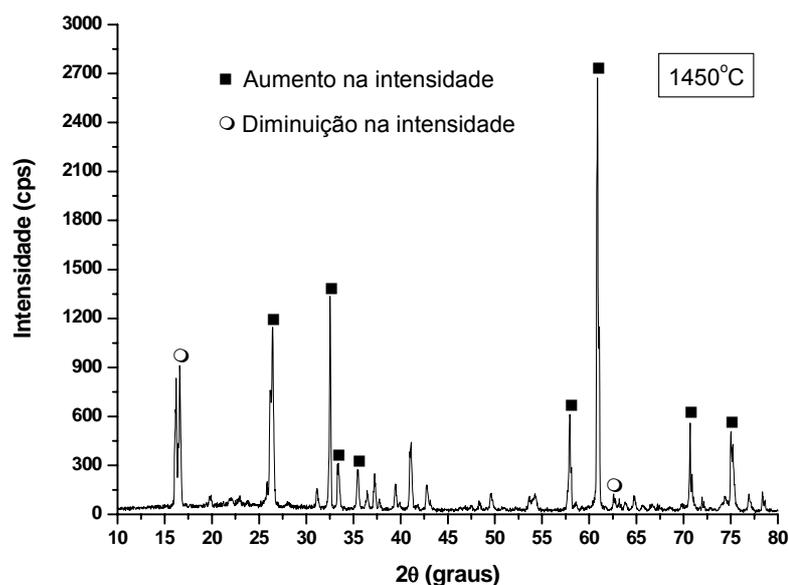


Figura 4: Difratograma do concreto sinterizado a 1450°C.

Pela análise dos difratogramas é possível afirmar que houve tanto desaparecimento como formação de novas fases no concreto sinterizado a 1450°C. Conforme descrito na literatura<sup>(7-13)</sup>, a andaluzita, a partir de 1280°C começa a transformar em mulita, logo os picos indexados a 1000°C que não apareceram em 1450°C podem ser de andaluzita. Os picos que tiveram suas intensidades aumentadas podem ser de mulita, uma vez que a composição do concreto também apresentava agregados de mulita eletrofundida. Fases como  $\alpha$ -alumina e quartz também devem estar presentes. Como a relação cimento/alumina é muito pequena, 2%, não foi possível observar a formação de  $C_6A$ , hexa-aluminato de cálcio.

## CONCLUSÕES

A temperatura de sinterização interfere diretamente nas propriedades elásticas do concreto refratário utilizado, uma vez que o aumento da temperatura propiciou a formação de novas fases que aumentaram a resistência à deformação elástica desse material.

Visto que esse é um trabalho preliminar, muito terá de ser estudado a respeito da caracterização desse concreto, incluindo a realização de outros tipos de análises como EDS.

A técnica da ressonância mecânica de barras utilizada para medidas de módulo de Young é bastante confiável quanto à reprodutibilidade e precisão dos valores medidos.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, processo 07/55964-3, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, pela bolsa de Mestrado, processo 135921/2008-2, pela bolsa de Doutorado, processo xxxxxxxxx, pela bolsa de Produtividade em Pesquisa, processo 302387/2007-2. À Indústria Brasileira de Concretos Refratários, IBAR, pelo material fornecido, e ao Centro Técnico Aeroespacial, CTA, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, MEV.

## REFERÊNCIAS

1. LEE, W.E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K.G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C., Castable refractory concretes. *InterMater*, v.46, p.145-167, 2001.
2. HASSELMAN, D.P.H., Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. *Materials Research Center*, v.49 (12), p.1033-1037, 1970.
3. BOCCACCINI, D.N.; CANNIO, M.; VOLKOV-HUSOVIAE, T.D.; DLOUHY, I.; ROMAGNOLI, M.; VERONESI, P.; LEONELLI, C., Assessment of viscoelastic crack bridging toughening in refractory materials. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.28, p.1941-1951, 2008.
4. JOLIFF, Y.; ABSI, J.; HUGER, M.; GLANDUS, J.C., Experimental and numerical study of the elastic modulus vs temperature of debonded model materials. *Computational Materials Science*, v.44, p.826-831, 2008.
5. NAZARET, F.; MARZAGUI, H.; CUTARD, T., Influence of the mechanical behavior specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.26, p.1429-1438, 2006.
6. OLIVEIRA, I.R.; ANJOS, R.D.; PANDOFELLI, V.C., Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes. *Cerâmica*, v.53, p.133-141, 2007.
7. KAKROUDI, M.G.; YEUGO-FOGAING, E.; GAULT, C.; HUGER, M.; CHOTARD, T., Effect of thermal treatment on damage mechanical behavior of refractory castables: Comparison between bauxite and andalusite aggregates. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.28, p.2471-2478, 2008.
8. NONNET, E.; LEQUEUX, N.; BOCH, P., Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.19, p.1575-1583, 1999.
9. RIBEIRO, M.J.; TULYAGAVOV, D.U.; FERREIRA, J.M.; LABRINCHA, J.A., High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.25, p.703-710, 2004.
10. KAKROUDI, M.G.; HUGER, M.; GAULT, C.; CHOTARD, T., Anisotropic behavior of andalusite particles used as aggregates on refractory castables. *J. of the European Ceram. Soc.*, v.29, p.571-579, 2009.

11. DUBREUIL, P.; FILARI, É.; SOBOLEV, V.M., Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.40, p.252-259, 1999.
12. SCHNEIDER, H.; MADJIC, A., Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) into 3/2-mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and Silica ( $\text{SiO}_2$ ). **Ceramurgia Internacional**, v.5, n1, p.31-36, 1979.
13. HERCULANO, G.E.G.C, **Estudo de soluções sólidas da mulita: aplicações e propriedades**. 2007, 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT: Rede Temática em Engenharia de Materiais - UFOP, CETEC, UEMG - Belo Horizonte, MG.
14. HAYDEN, W., MOFFATT, W. G., WULFF, J., **Mechanical Behavior**, New York, EUA: John Wiley & Sons, 1965.
15. ZANOTTO, E. D., MIGLIORY Jr. A. R., Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, 37 (247), p.7-16, 1991.
16. AGUILAR, M.T.P., SILVA, A.P., CORRÊA, E.C.S., CETLIN, P.R., Análise da Capacidade de deformação do concreto: módulo de Young X módulo de deformação. In: 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.
17. VOGT, J.C., **Estudo da influência de adições do módulo de elasticidade dinâmico, na resistência à fadiga e na tenacidade à fratura para concretos convencionais**. 2006, 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG/Belo Horizonte, MG.
18. SCHREIBER, E., ORSON, A. L., SOGA, N., Dynamic Resonance Method for measuring the elastic moduli of solids. **Elastic Constants and their measurement**, McGraw-Hill, p. 82-125, 1973.
19. BOCCACCINI, D. N., ROMAGNOLI, M., KAMSEU, E., VERONESI, P., LEONELLI, C., PELLACANI, G. C., Determination of Termal Shock Resistance in Refractory Materials by Ultrasonic Pulse Velocity Measurement. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 27 (2007) 1859.
20. **ASTM: E 1875 – 00**, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance, 2002.

21. **ASTM: C 1198 – 91**, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance, 2002.
22. PAIVA, A. E. M., RODRIGUES, J. A., Projeto e Construção de um Equipamento Para a Determinação do Módulo Elástico pelo Método de Ressonância de Barras. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2001. **Anais**, São Paulo, ABC, 2001, p.301-313.

ELASTIC MODULUS MEASUREMENT OF THE REFRACTORIES  
ANDALUSITE AGREGATES CONTENT SINTERED AT 1000 AND 1450°C

ABSTRACT

The knowlegement of the elastic properties of the refractories ceramic for structural applications is very important to understand of the use life time and to determine of the other mechanical properties of this material. The used concrete is a aluminous concrete, with 60%  $Al_2O_3$ , with low cement content, having andalusite aggregates in its composition, being used in the iron and steel and glass industries because its excellent mechanical properties and high thermal shock resistance. Samples of this concrete were sintered at 1000 and 1450° for 5 hours. To determine of the Young's modulus of the samples, was use the mechanical resonance of the bars, using automatic equipment. The results of the Young's modulus indicate that the refractory sintered at 1450°C is 50% superior that same refractory sintered at 1000°. This appreciate difference may be due to the phases change and the macrostructure relative of the two sintering temperature.

Key-words: Refractory, concrete, elastic modulus, Young's modulus, andalusite.