

ESTUDO DO DANO POR CHOQUE TÉRMICO DE UM CONCRETO REFRAATÁRIO CONTENDO AGREGADOS DE ANDALUZITA SINTERIZADO A 1000 E 1450°C

J. V. B. B. Magalhães⁽¹⁾, G. C. R. Garcia⁽¹⁾, E. M. B. Santos⁽¹⁾,
E. C. B. Santos⁽¹⁾, W. S. Resende⁽²⁾, S. Ribeiro⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)
Estrada Santa Lucrecia s/n, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena SP
giselicrg@ppgem.eel.usp.br

⁽²⁾ Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR
Avenida IBAR, 2 , CEP 08559-470 – Poá - SP

RESUMO

Refratários são materiais cerâmicos produzidos especialmente para suportar diferenças de temperaturas quando em trabalho, para isso sua composição química, mineralógica e microestrutural são projetadas cuidadosamente. Para avaliar a resistência ao dano por choque térmico dos refratários nas temperaturas de 825, 925, 1025 e 1125°C, foram realizados testes em barras prismáticas sinterizadas a 1000 e 1450°C por meio de aquecimento com subsequente resfriamento rápido em água a 25°. Após choque térmico foram realizadas medidas de módulo de Young utilizando a técnica de ressonância de barras e então verificado o desempenho desses materiais quando submetidos a tais variações de temperatura. A variação do dano causado pelo choque térmico nas amostras sinterizadas a 1000°C variou entre 40 a 47%, enquanto que para as sinterizadas a 1450°C, entre 50 e 70% para as respectivas temperaturas, mostrando que as amostras sinterizadas a 1450°C são menos resistentes ao choque térmico.

Palavras-chave: refratários, concreto, módulo elástico

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 que 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^(1,2). Isso é conseguido devido a suas formulações complexas que requerem alta qualidade das matérias primas, tamanhos precisos de agregados, aditivos modificadores e ligantes⁽²⁾. 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⁽³⁻⁴⁾.

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⁽²⁾.

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⁽⁵⁾. As propriedades elásticas dos materiais como módulo de Young, E, módulo de cisalhamento, G, e razão de Poisson, μ , são indispensáveis na determinação de várias outras propriedades mecânicas dos materiais⁽⁶⁾.

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⁽⁷⁾.

A resistência ao choque térmico é medida em termos de número de ciclos que o refratário pode suportar quando submetido a mudanças de temperatura e depende

da densidade e das propriedades elásticas do material ⁽⁸⁾. Quando um refratário é submetido a ciclos térmicos industriais ocorre nucleação e/ou propagação de trinca resultando na perda de sua rigidez e resistência mecânica levando à degradação. Os métodos correntemente utilizados para prever o comportamento ao choque térmico são baseados nos trabalhos de Hasselmann, introduzidos há mais de 30 anos. Para estudos comparativos dos materiais, Hasselmann propôs parâmetros obtidos por equações que calculam, por exemplo, os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico, em que escreveu importantes equações ⁽⁹⁻¹¹⁾:

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{\alpha E} \quad (\text{A}) \qquad R''' = \frac{\gamma_{wof} E}{\sigma_f^2(1-\nu)} \quad (\text{B}) \qquad R_{st} = \left[\frac{\gamma_{wof}}{E\alpha^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C})$$

em que R é o parâmetro de resistência ao choque térmico (°C), R''' o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (m), R_{st} o parâmetro de estabilidade da trinca sob choque térmico (m^{1/2}.°C), γ_{wof} a energia total de fratura (J.m⁻²), E é o módulo de elasticidade (GPa), σ_f o módulo de ruptura (MPa) e α é o coeficiente de expansão térmica linear (°C⁻¹).

É mostrado na literatura que refratários submetidos a ciclos de choque térmico têm seus módulos de elasticidade (módulo de Young e cisalhamento) e resistência à flexão diminuídos a cada ciclo e que nos primeiros ciclos essa diminuição é mais acentuada ^(9,11). Sendo assim, degradação do concreto pode ser avaliada pela diminuição do módulo de Young versus ciclos térmicos e comparada com os parâmetros de Hasselmann, calculados de acordo com as equações 1 e 2. A problemática dessa comparação é que nem sempre os resultados são convergentes à mesma resposta, uma vez que resultados experimentais de choque térmico são comparados a parâmetros medidos à temperatura ambiente, o que na prática não é real. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o dano causado pelo choque térmico em diferentes variações de temperatura em um concreto refratário contendo agregados de andaluzita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção das amostras foram utilizados concreto refratário, fornecido pela Indústria Brasileira de Artigos Refratários, IBAR, e água deionizada. A quantidade de água utilizada foi de 5% m/m, sendo a mesma sugerida pela IBAR.

A Tabela 1 mostra a análise química do concreto fornecida pela IBAR.

Tabela 1 – Composição química do concreto fornecida pela IBAR.

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

O refratário utilizado já vem com as matérias-primas pré-misturadas, no qual foi adicionado água para produção do concreto com propriedades reológicas adequadas para a moldagem. O refratário previamente pesado foi colocado em uma argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros, onde foi homogeneizado a seco por três minutos e a úmido por um minuto a 60 rpm, tendo permanecido mais dois minutos a 120 rpm. A mistura foi vertida em um molde de aço inoxidável em mesa vibratória, pois a vibração durante a moldagem auxilia na acomodação da massa no molde e melhora as condições de liberação do ar aprisionado no interior na amostra. Em cada moldagem das amostras prismáticas foram obtidas cinco (5) barras com dimensões de 25x25x150 mm³ cada uma. Na moldagem das amostras da cunha para o ensaio de energia de fratura foi adotado o procedimento anterior para as barras prismáticas, diferindo somente na forma do molde utilizado, que é especial, pois produz amostras entalhadas e ranhuradas com perfis em “V”. As dimensões das amostras após moldagem foram de 100 x 100 x 75 mm³. Para a moldagem dos cilindros para a análise de coeficiente de expansão térmica foi utilizado um molde de PVC cilíndrico com furo central. As amostras obtidas após moldagem apresentaram 50mm de diâmetro por 50mm de altura, com furo central de 8mm.

Após moldagem as amostras seguiram para a etapa de cura no molde por 24 horas em 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 foram sinterizadas 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 a superfície livre de moldagem retificadas para perfeito alinhamento nos equipamentos de ensaios realizados.

A técnica adotada para tais medidas de módulos de elasticidade foi a da ressonância mecânica de barras, sendo o sistema da ATCP/ME-C1198-91 obedecendo a norma ASTM C1198-91. As amostras foram pesadas e medidas para a realização da medida de módulo elástico, sendo a faixa de frequência adotada na varredura de 1 a 32 kHz.

Após realização das medidas de módulo de elasticidade, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma ASTM C133-94. A equação seguinte permite o cálculo do módulo de ruptura (ou tensão de fratura):

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \left[\frac{P_{m\acute{a}x} l}{bh^2} \right] \quad (D)$$

onde σ_f é a tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa); $P_{m\acute{a}x}$, o carregamento máximo sofrido pela amostra (N); l , a distância entre os dois apoios (mm); b , a largura, e h , a altura da amostra em relação aos dois apoios (mm). O ensaio foi realizado em uma Máquina de Ensaio Universal, MTS, modelo 810M, com célula de carga de 5 kN, com taxa de carregamento de 12,9 N/s aplicada na amostra. O diâmetro dos cilindros foi de 5mm, e a distância entre os eles de 125mm. Os testes de propagação estável de trinca pelo método da cunha foram realizados nessa mesma máquina de ensaios, em seis amostras sinterizadas a 1000°C e seis a 1450°C. Com os dados obtidos foram elaboradas curvas carga-deslocamento, as quais foram utilizadas no cálculo do trabalho de fratura para posterior cálculo da energia de fratura, utilizada no cálculo dos parâmetros de Hasselman.

Para análise das fases presentes nas amostras, foi utilizado um difratômetro de raios X Siemens, utilizando a radiação Cu-K α , com intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,03°/min. Para análise de microestrutura, as amostras foram cortadas, lixadas e polidas com suspensão de diamante até 1 μ m e recobertas com um filme fino de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura, MEV, da LEO, modelo 1450 VP, no modo elétrons retro-espalhados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras de concreto sinterizadas a 1000 (a) e 1450°C (b).

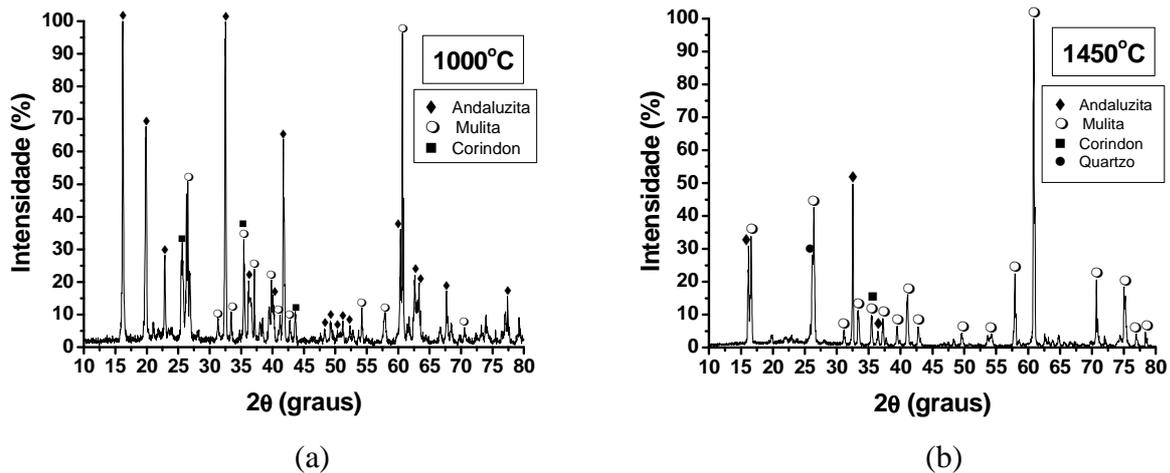


Figura 1: Difratoograma de raios X do concreto sinterizado a 1000°C (a), e a 1450°C (b).

Pela análise dos difratogramas é possível afirmar que ocorreu transformação de fase com o aumento da temperatura de sinterização do concreto. A andaluzita começa a transformar em mulita a partir de 1280°C, por isso a maior parte dos picos indexados deste mineral a 1000°C começam a desaparecer com o aumento da temperatura. Em 1450°C somente três picos de andaluzita foram indexados, mostrando que nem toda a andaluzita foi convertida em mulita. Os picos que tiveram suas intensidades aumentadas são de mulita, uma vez que a composição do concreto também apresentava agregados de mulita eletrofundida. Fases como α -alumina estão presentes nas duas temperaturas, mas em maior porcentagem a 1000°C, uma vez que a sílica formada na mulitização pode reagir com a alumina presente no concreto e formar mulita secundária. Foi possível observar também o surgimento de quartzo no material sinterizado a 1450°C, confirmando a transformação da andaluzita.

Na figura 2 são mostradas as micrografias do concreto sinterizado a 1000 e 1450°C a fim de ressaltar a diferença microestrutural gerada pelo tratamento térmico.

Após análise comparativa das micrografias, uma vez que apresentam a mesma ampliação, nota-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico propiciou a formação de fase líquida que penetrou nos poros do concreto, fechando os poros abertos. Em 1450°C fica difícil identificar as fases do concreto, pois parece que um vidro foi formado, sendo assim um estudo de preparação da superfície será feito afim de que os contornos de grão sejam revelados.

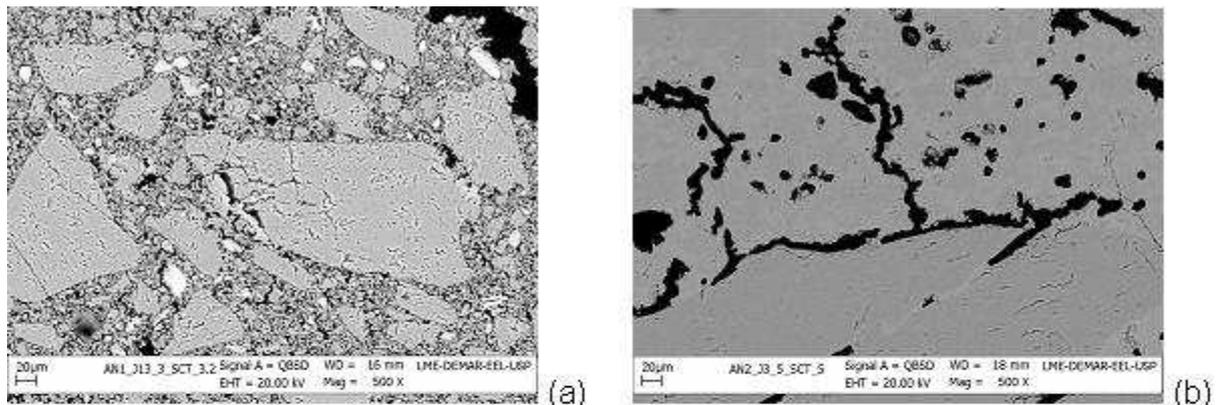


Figura 2: Micrografia do concreto sinterizado a 1000°C (a), e a 1450°C (b).

A Tabela 2 mostra os resultados de Módulo de Young (E), de Módulo de Ruptura (MOR), de Energia de Fratura e de Porosidade Aparente para as amostras sinterizadas a 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)	E (GPa)	MOR (MPa)	Energia De Fratura ((J.m ⁻²))	Porosidade Aparente (%)
1000	35,89 ± 1,41	10,08 ± 1,30	94,0 ± 10,0	12,02 ± 1,06
1450	55,36 ± 1,84	13,68 ± 1,00	70,0 ± 8,0	7,99 ± 1,00

O aumento na temperatura de queima propiciou a formação de novas fases, conforme pôde ser observado nos difratogramas e nas micrografias, ocasionando a diminuição da porosidade aparente desse material e conseqüentemente elevando a rigidez e resistência mecânica do mesmo. Com relação aos resultados de energia de fratura, pode-se dizer que o concreto sinterizado a 1000°C é mais resistente à propagação de trincas do que o sinterizado a 1450°C, pois a energia de fratura mede a resistência a propagação de trincas de materiais com microestruturas tipo concreto.

Na figura 3 são apresentadas, respectivamente, as micrografias com a mesma ampliação para melhor visualização do comportamento ao choque térmico das

amostras de concreto sinterizadas a 1000°C que sofreram choque térmico com variação de temperatura (ΔT) de 800 (a), 900 (b), 1000 (c), e 1100°C (d).

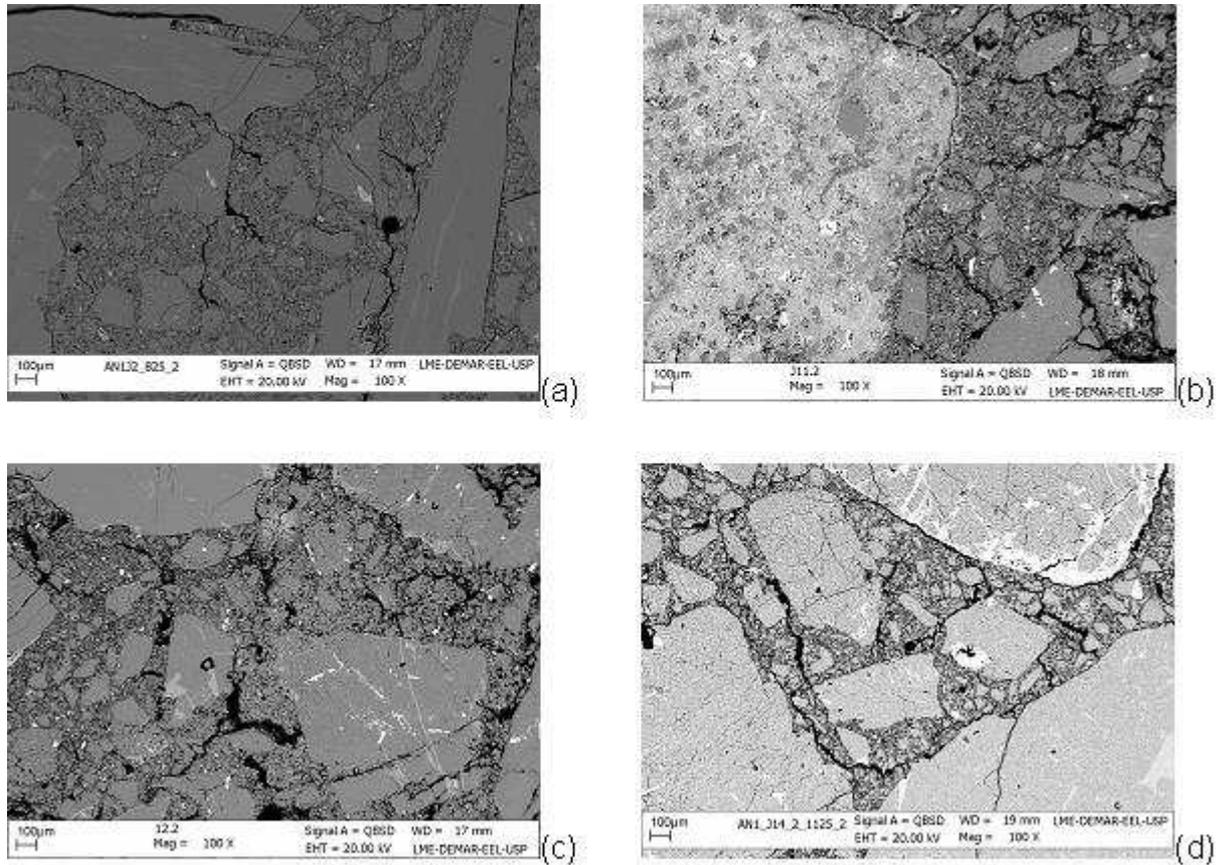


Figura 3: Micrografias do concreto sinterizado a 1000°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).

A Figura 3 mostra que o aumento da variação da temperatura de choque térmico elevou o dano causado no concreto sinterizado a 1000°C, uma vez que pode-se observar o surgimento de trincas que circundam o agregado.

Na figura 4 são apresentadas, respectivamente, as micrografias com a mesma ampliação, das amostras de concreto sinterizadas a 1450°C que sofreram choque térmico com variação de temperatura de 800 (a), 900 (b), 1000 (c), e 1100°C (d).

O aumento da variação da temperatura de choque térmico também elevou o dano causado no concreto sinterizado a 1450°C, pois é possível observar o surgimento de trincas que na superfície vidrada deste material.

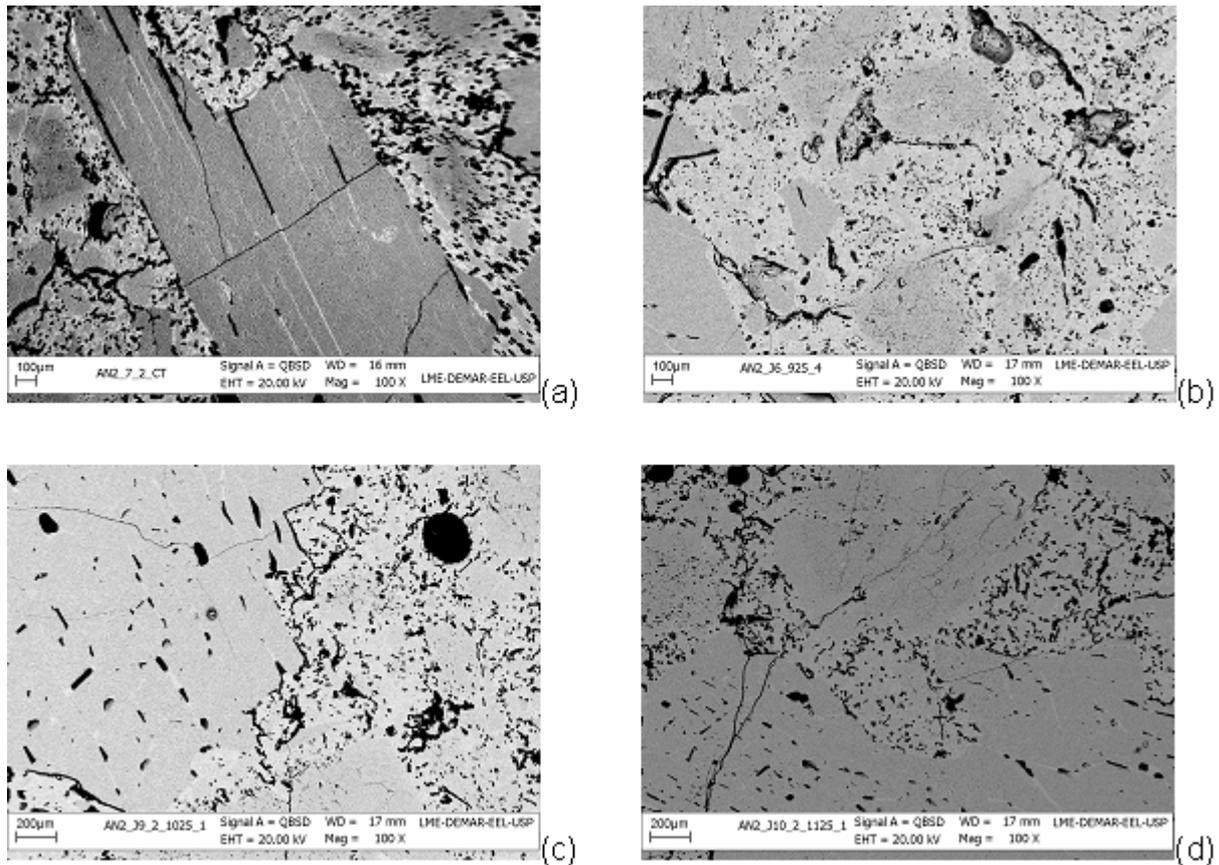


Figura 4: Micrografias do concreto sinterizado a 1450°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).

Com os resultados de módulo de Young e de ruptura foram plotados gráficos do módulo de Young retido e da resistência (MOR) retida em função da variação da temperatura sofrida no choque térmico, conforme pode ser visto na Figura 5.

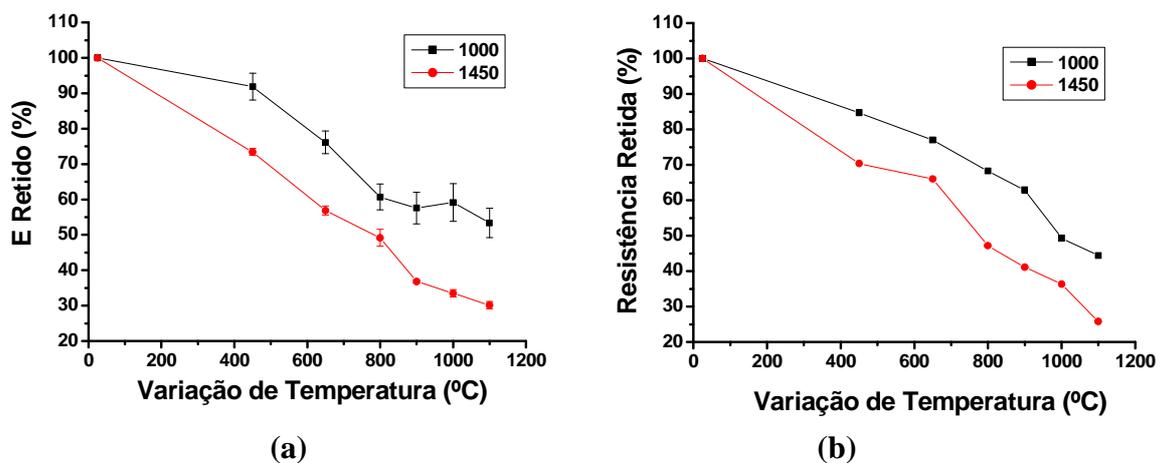


Figura 3 - Variação do Módulo Elástico e do Módulo de Ruptura com o choque térmico das amostras sinterizadas a 1000 e 1450°C.

Com o aumento da variação da temperatura de choque térmico, o dano também aumentou progressivamente, houve diminuição do módulo de Young e do módulo de ruptura para os dois concretos, sendo que para o concreto sinterizado a 1450°C o dano foi mais intenso, confirmando que este material é menos resistente ao choque térmico que o concreto sinterizado a 1000°C.

A Tabela 2 mostra os resultados dos parâmetros R, R''' e R_{ST} calculados pelas equações A, B e C.

Tabela 2 - Resultados de R, R''' e R_{st} para o concreto em estudo sinterizado a 1000 e 1450°C.

Temperatura de sinterização (°C)	R (°C)	R''' (m)	R _{st} (m ^{1/2} .°C)
1000	42,89	3,1 x 10 ⁻²	8,71
1450	36,61	2,0 x 10 ⁻²	5,91

O refratário sinterizado a 1000°C apresentou maiores valores de resistência ao choque térmico, R, de resistência ao dano por choque térmico R''' e de estabilidade da trinca sob choque térmico, R_{st}. Esses resultados mostram que o concreto sinterizado a 1000°C, quando comparado ao sinterizado a 1450°C, suporta mais o choque térmico antes da iniciação de trincas, é mais resistente ao dano causado pelo choque térmico, como crescimento acelerado de trincas ou geração de novas trincas, além de apresentar maior estabilidade a trincas, ou seja, mesmo depois que as trincas já estão grandes, esse material apresenta comportamento mais estável.

De modo geral pode-se dizer que para trabalhar em temperaturas mais elevadas o refratário sinterizado a 1000°C terá um melhor comportamento sob choque térmico, enquanto que para se trabalhar em temperaturas mais baixas o refratário sinterizado a 1450°C terá uma melhor resistência mecânica.

CONCLUSÕES

O concreto sinterizado a 1450°C apresentou maiores valores de módulo de ruptura e de módulo de Young, porém menores valores de energia de fratura quando comparado ao sinterizado a 1000°C. Com relação ao choque térmico concluiu-se

que, os parâmetros R , R''' e R_{ST} propostos por Hasselman estimaram que o concreto sinterizado a 1000°C seria mais resistente ao choque térmico, o que na prática foi verdadeiro.

Esses resultados indicam que as condições de sinterização e o tipo de concreto refratário para cada aplicação, devem ser escolhidos com cuidado, uma vez que a energia de fratura diminui quando a carga máxima e o módulo elástico aumentam simultaneamente.

Portanto, no caso de um revestimento feito com esse concreto em estudo, uma grande espessura e alta temperatura de face quente resultará em diferentes comportamentos termomecânicos ao longo de seu gradiente de temperatura em toda a espessura do forno, logo o conhecimento das propriedades desse material é de fundamental importância.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena; à Indústria Brasileira de Concretos Refratários, IBAR; ao Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais, GEMM; 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, processos 135921/2008-2, 140202/2009-9 e 302387/2007-2.

REFERÊNCIAS

- [1] LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, nº.3, p. 145, 2001.
- [2] JOLIFF, Y.; ABSI, J.; HUGER, M.; GLANDUS, J.C. Experimental and numerical study of the elastic modulus versus temperature of debonded model materials, **Computational Materials Science**, v. 44, p. 826-831, 2008.
- [3] 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.
- [4] 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, **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.2471-2478, 2008.
- [5] ADACHI, J.; KUROSAKI, K.; UNO, M.; YAMANAKA, S. Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics, **Journal of Nuclear Materials**, v.358, p. 106-110, 2006.

- [6] RIBEIRO, M.J.; TULYAGAVOV, D.U.; FERREIRA, J.M.; LABRINCHA, J.A. High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge, **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.703-710, 2004.
- [7] 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, **17ºCBECIMat**, Foz do Iguaçu, 2006, p.3672-3684.
- [8] 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. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.1941-1951, 2008.
- [9] HASSELMANN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v.46, nº11, p.535-540, 1963.
- [10] HASSELMANN, D. P. H. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. **Ceramic Bulletin**, v.49, nº12, p.1033-1037, 1970.
- [11] HASSELMANN, D. P. H. Figures-of-merit for thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. **Ceramurgia International**, v.4, nº4, p.147-150, 1978.

STUDY OF THE THERMAL SHOCK DAMAGE FOR CASTABLE ANDALUSITE
AGGREGATES CONTAINING SINTERED AT 1000 AND 1450°

ABSTRACT

Refractories are ceramics materials made especially to support temperature change when in work, for this its chemical composition, mineralogical composition and microstructure are carefully designed. To evaluate the thermal shock damage resistance of the refractories at the temperatures 825, 925, 1025 and 1125°C, tests were realized using prismatic bars sintered at 1000 and 1450°C by heating and subsequent quickly cooling into water at 25°C.

After thermal shock the samples were submitted to measure of Young modulus using the resonance of the bar to evaluate the performance these materials submitted at thermal shock. The damage caused by thermal shock in the samples sintered at 1000 change between 40 and 47%, and to sintered at 1450°C, between 50 and 70% to the respective temperature, showing that the samples sintered at 1450°C are less resistant to the thermal shock than sample sintered at 1000°C.

Key words: Refractories, castables, Young modulus, thermal shock.