AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DANO POR CHOQUE TÉRMICO POR CICLAGEM DE UM CONCRETO REFRATÁRIO CONTENDO AGREGADOS DE ANDALUZITA

G. C. R. Garcia [1], E. M. B. Santos [1], W. S. Resende [2],
J. A. Rodrigues [3], 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
[2] Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários (IBAR)
[3] Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
girribeiro@yahoo.com.br

O conhecimento da resistência ao dano por choque térmico de materiais refratários é uma das características mais importantes na determinação de seu desempenho em muitas aplicações. Para determinar a resistência a tal dano, são realizados ciclos de choque térmico com análise da queda do módulo de Young a cada ciclo. O objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência ao dano por choque térmico em um concreto refratário comercial com agregados de andaluzita. Amostras desse concreto foram sinterizadas a 1000ºC e 1450ºC por cinco horas, e submetidas a 30 ciclos de choque térmico, com aquecimento a 1000ºC por 20 minutos, seguido de resfriamento rápido em água circulante (25ºC). Os resultados mostraram queda no módulo de Young e de ruptura em torno de 72% nas amostras sinterizadas a 1000ºC, e de 82% nas sinterizadas a 1450ºC. Logo as amostras sinterizadas a 1450ºC apresentaram menor resistência ao dano por choque térmico.

Palavras-chave: concreto refratário, andaluzita, choque térmico, módulo de Young.

INTRODUÇÃO

Refratários são materiais com microestrutura complexa, resistentes a altas temperaturas e usados predominantemente como revestimentos de fornos e equipamentos industriais para processamento de materiais em elevadas temperaturas[1,2]. O agregado presente no concreto utilizado é a andaluzita, $Al_2O_3.SiO_2$, um mineral classificado como um aluminossilicato de estrutura ortorrômbica que contém cerca de 60% de alumina (Al_2O_3), 38% de sílica (SiO_2) e 2% de impurezas em sua composição e que não requer pré-calcinação[3,4]. Os materiais refratários que contêm andaluzita na sua formulação inicial são de grande importância, pois apresentam elevada resistência à deformação e baixa condutividade térmica, o que os torna eficazes na indústria do aço[3]. Quando o tratamento térmico ultrapassa 1280ºC ocorre a transformação de fase da andaluzita em mulita ortorrômbica "in situ", $3Al_2O_3.2SiO_2$, gerando um maior interesse nesse mineral, uma vez que refratários constituídos por mulita apresentam baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica pequeno e baixa porosidade, de acordo com a quantidade de mulita e temperatura de sinterização da mesma[3,5,6]. O interesse pela sintetização da mulita deve-se ao fato de ela ser um material cerâmico raro na natureza, e que devido as suas propriedades termomecânicas, suas aplicações são numerosas no campo das cerâmicas avançadas, estrutural e funcional, apresentando excelente resistência à fluência, boa estabilidade química e resistência ao choque térmico[5,6,7].

A mulitização da andaluzita gera duas fases: uma maior em quantidade de mulita, cerca de 80%, e o restante de sílica, conforme pode ser observado pela reação seguinte:

$$3(Al_2O_3.SiO_2) \xrightarrow[1280^oC]{} 3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2 \qquad (A)$$

Um material quando submetido a diferenças bruscas de temperatura pode apresentar gradientes significativos de temperatura partindo da superfície externa para o interior da peça, provocando alterações dimensionais desuniformes. 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 [8-10]. Uma das normas utilizadas na realização dos testes de choque térmico é a norma alemã DIN: 51 068[11].

Para prever a resistência ao dano por choque térmico, Hasselman escreveu importantes equações onde foram propostos os parâmetros que servem para estimar o comportamento do refratário ao choque térmico, porém, como são fatores calculados que dependem de outras variáveis, quando se quer uma análise de maior profundidade , aplicam-se testes experimentais de choque térmico. Sendo assim, os parâmetros de Hasselman servem para estudos comparativos dos materiais e são calculados pelas equações seguintes[12-16]:

$$R = \frac{S_t(1-\nu)}{\alpha E} \quad \text{(B)} \qquad R'''' = \frac{GE}{S_t^2(1-\nu)} \quad \text{(C)} \qquad R_{st} = \left[\frac{G}{E\alpha^2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(D)}$$

em que R é o parâmetro de resistência ao choque térmico (^oC), R'''' o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (m), R_{st} o parâmetro de estabilidade da trinca sob tensão térmica ($m^{1/2}.^oC$), G a energia de superfície de fratura ($J.m^{-2}$), E é o módulo de elasticidade (GPa), S_t a tensão de fratura (MPa), α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^oC^{-1}$) e v o coeficiente de Poisson.

Estudos sobre a evolução do dano por choque térmico, via medidas de módulo elástico, por métodos não destrutivos chegaram à equação:

$$E = E_0 – A(1- \exp(-\alpha N)) \quad \text{(E)}$$

em que E_0 e E são, respectivamente, o módulo de Young do material antes e depois de sofrer choque térmico; A é o nível de saturação do dano; α é o nível de saturação do dano e N é o número de ciclos de choque térmico[17].

O objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência ao dano por choque térmico de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita via ciclagem de choque térmico.

MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: um concreto refratário (Andicast) contendo agregados de andaluzita, fornecido pela IBAR, e água deionizada.

A Tabela 1 mostra a análise química do concreto Andicast, em estudo, fornecida pela IBAR.

Tabela 1 - Análise química do Andicast.

Composto	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
% Nominal	35,0	62,0	0,5	1,2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

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 homogeneizado em uma argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros, com adição lenta de água (5% m/m). A mistura foi vertida em um molde de aço inoxidável em mesa vibratória, obtendo 5 barras prismáticas com dimensões de 25x25x150 mm^3 cada uma. As amostras foram desmoldadas após 24 horas, permanecendo mais 24 horas em temperatura ambiente. Após cura, as amostras foram secas por 24 horas a 110^oC em estufa com tiragem mecânica de ar para posterior sinterização a 1000ºC e 1450ºC por 5 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 2°C/min.

As amostras, após sinterização, tiveram a superfície livre de moldagem, retificadas a fim de que as mesmas tivessem um perfeito alinhamento no equipamento de medida de módulo elástico por ressonância de barras. O sistema utilizado foi da ATCP, modelo ME-C1198-91, obedecendo à norma ASTM C1198-91 e a faixa de freqüência adotada na varredura foi de 1 a 32 kHz. As amostras também foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma C133-94 da ASTM, para o cálculo do módulo de ruptura (ou tensão de fratura) foi utilizada a seguinte equação:

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \qquad \text{(F)}$$

onde σ_f é a tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa); $P_{máx}$, o carregamento máximo sofrido pelo corpo (N); l, a distância entre os dois apoios (mm); b, a largura do corpo em relação aos dois apoios (mm) e h, a altura do corpo em relação aos dois apoios (mm). Esse ensaio foi realizado em uma Máquina de Ensaios Universal, servo-hidráulica - MTS, modelo 810.23 M, com célula de carga de 5kN, com taxa de carga de 12,9 N/s aplicada no corpo de prova. O diâmetro dos cilindros foi de 5mm,

e a distância entre eles de 125mm.

Para análise das fases presentes nas amostras, foi utilizado um difratometro de raios X Shimadzu, modelo Lab X XRD-600, utilizando a radiação Cu-Kα, com intervalo angular de 10 a 80º e passo de 0,03º/min. Para análise de microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas com suspensão de diamante até 1µm e recobertas com um filme fino de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura, MEV, da LEO, modelo 1450 VP.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X do concreto sinterizado a 1000ºC (a) e 1450ºC (b) antes de serem submetidos ao choque térmico, sendo possível observar que os picos indexados de andaluzita, para o concreto sinterizado a 1000ºC foram, boa parte, convertidos em mulita. Os picos que tiveram suas intensidades aumentadas são de mulita, uma vez que a composição inicial do concreto também apresentava agregados de mulita eletrofundida. Fases como α-alumina estão presentes nas amostras referentes às duas temperaturas, mas em maior porcentagem a 1000ºC, uma vez que a sílica formada na mulitização da andaluzita pode reagir com a alumina presente no concreto e formar mulita secundária. Observou-se também o surgimento de quartzo confirmando a transformação da andaluzita.

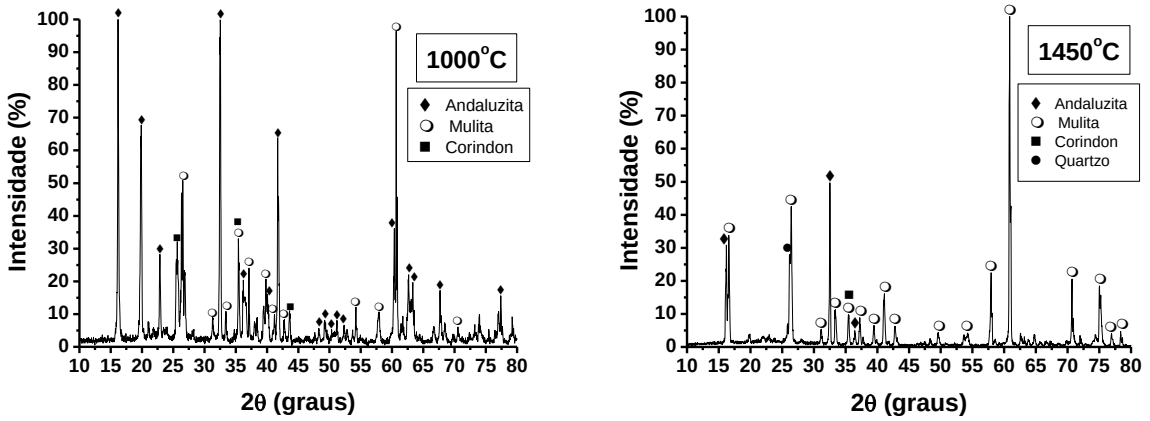


Figura 1 - Difratograma de raios X do concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC por cinco horas.

A Tabela 2 mostra os resultados dos módulos de Young, E, e de ruptura, MOR, em amostras sinterizadas a 1000ºC e 1450ºC. Essas medidas também foram realizadas nas amostras submetidas aos 30 ciclos de choque térmico.

Tabela 2 **-** Resultados de módulo de Young e de ruptura medidos antes e depois dos 30 ciclos de choque térmico.

Temperatura de sinterização (ºC)		**E (GPa)**	**MOR (MPa)**
1000	Antes C. T.	35,9 ± 1,4	10,1 ± 1,3
	Depois C. T.	9,8 ± 0,6	2,9 ± 0,9
1450	Antes C. T.	55,4 ± 1,8	13,7 ± 1,0
	Depois C. T	10,8 ± 1,0	2,4 ± 0,4

Nas amostras sinterizadas a 1000ºC houve queda em torno de 72% no módulo de Young e no módulo de ruptura. Nas amostras sinterizadas a 1450ºC a queda no módulo de Young e no módulo de ruptura foi em torno de 82%.

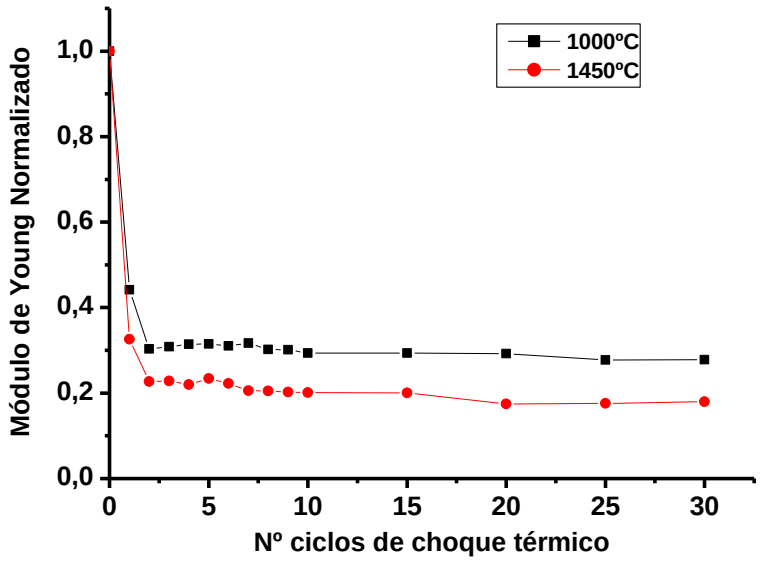


Figura 2 - Módulo de Young do concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC, em função do número de ciclos de choque térmico realizado por ciclagem com ΔT = 975ºC.

A Figura 2 mostra a variação do módulo de Young retido em função do número de ciclos de choque térmico para o concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC. Vê-se que o primeiro ciclo de choque térmico é causador do primeiro e maior dano no

material Esse resultado tem sido mostrado na literatura e estão de acordo com a mesma[8-10].

O concreto sinterizado a 1000ºC apresentou uma maior resistência a propagação de trincas, pois. conforme foram sendo realizados os ciclos de choque-térmico, o decaimento da resistência tendeu a uma atenuação, uma vez que as trincas crescem, tornando-se mais resistentes à propagação das mesmas.

A tabela 3 mostra os resultados de energia de fratura para as amostras de concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC, pelo método da cunha.

Tabela 3 **-** Resultados de energia de fratura para as amostras de concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC.

Temperatura de Sinterização (ºC)	**Energia de Fratura ($J.m^{-2}$)**
1000	94 ± 10
1450	70 ± 8

Quanto à energia de fratura, o concreto sinterizado a 1000ºC apresentou maior trabalho na propagação da trinca. Assim, pode-se afirmar que o concreto sinterizado a 1000ºC é mais resistente à propagação de trincas do que o sinterizado a 1450ºC, porém é mais fraco sobre o ponto de vista de carregamento máximo.

A Figura 3 mostra o comportamento do módulo de Young do concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC, em função do número de ciclos de choque térmico, indicando o nível de saturação do dano.

Pela Figura 3, observa-se que o concreto sinterizado a 1450ºC apresentou um maior nível de saturação do dano, aproximadamente 94% maior que para o concreto sinterizado a 1000ºC.

A Figura 4 mostra, respectivamente, as micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários e retroespalhados, da superfície polida, das amostras sinterizadas a 1000ºC (a) e a 1450ºC (b).

As Figuras 5 e 6 mostram as micrografias, obtidas em MEV no modo elétrons retroespalhados (QBSD) e secundários (SE), da superfície polida de uma amostra de concreto sinterizada a 1000ºC e 1450ºC após 30 ciclos de choque térmico em diferentes ampliações.

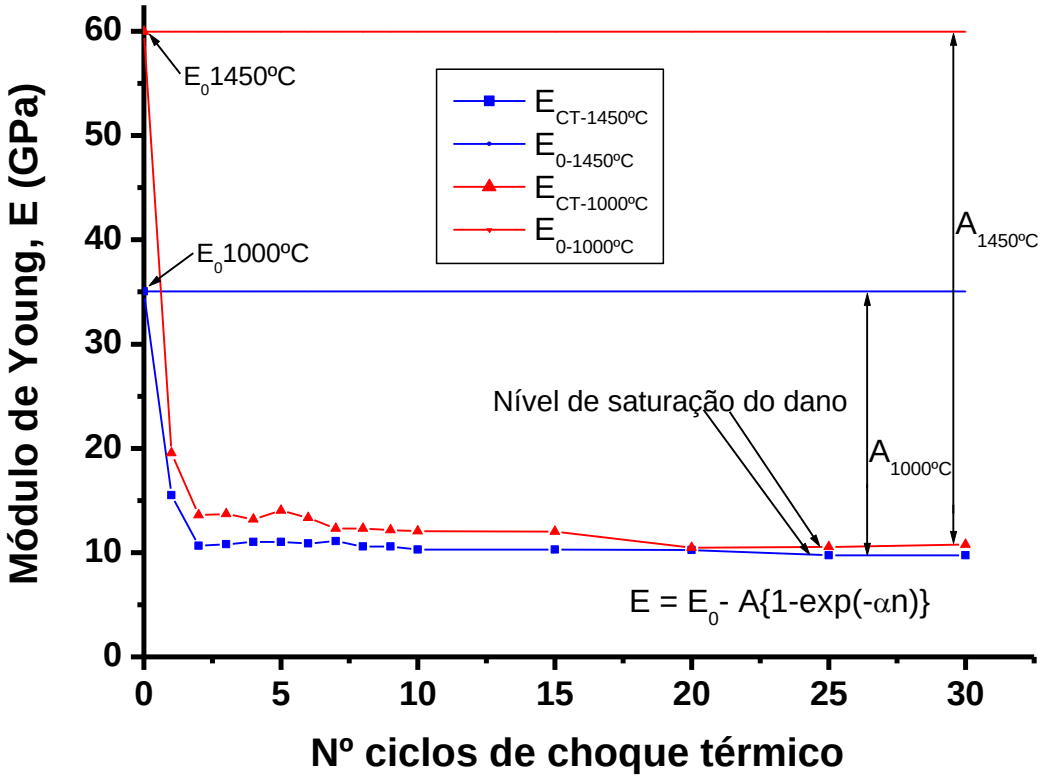


Figura 3 – Comportamento do módulo de Young concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC, em função do número de ciclos de choque térmico realizado por ciclagem com ΔT = 975ºC.

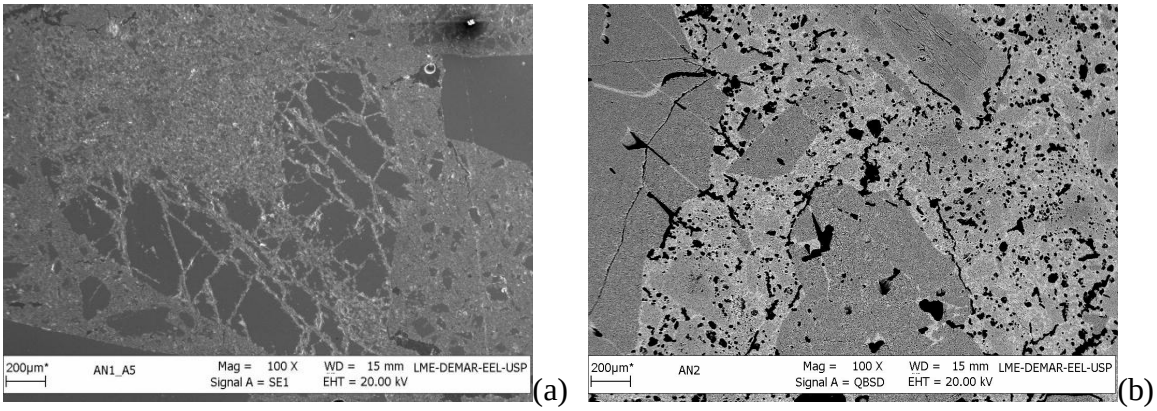
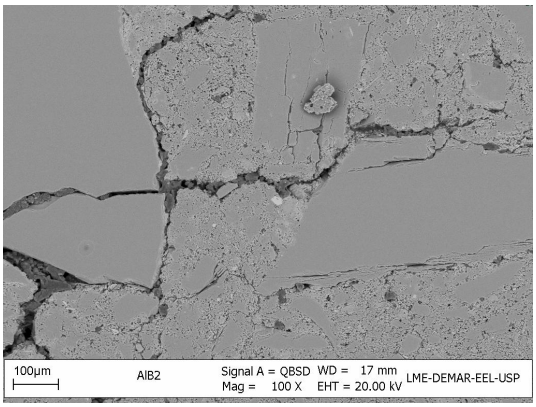
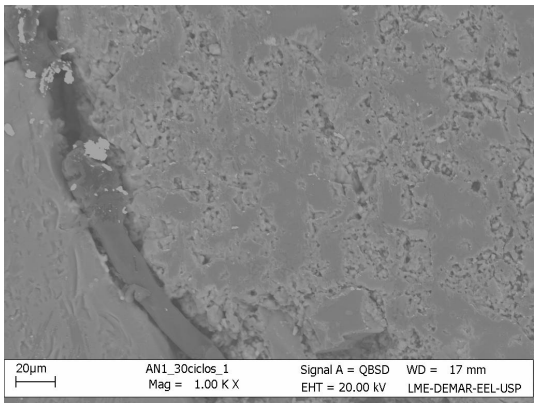


Figura 4 - Micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1000ºC e 1450ºC antes de serem submetidas ao choque térmico.

Comparando as micrografias do concreto sinterizado a 1000ºC (Figura 5) com as do concreto sinterizado a 1450ºC (Figura 6), nota-se que as trincas geradas pelo choque térmico no concreto sinterizado a 1000ºC, são menos profundas que no concreto sinterizado a 1450º, além de se observar um descolamento das partículas, o que não é nítido no sinterizado a 1000ºC.

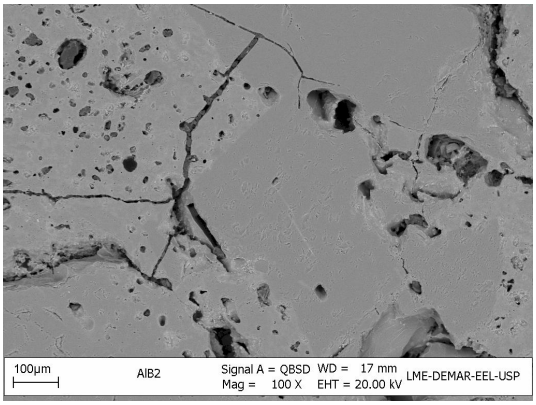


(a)

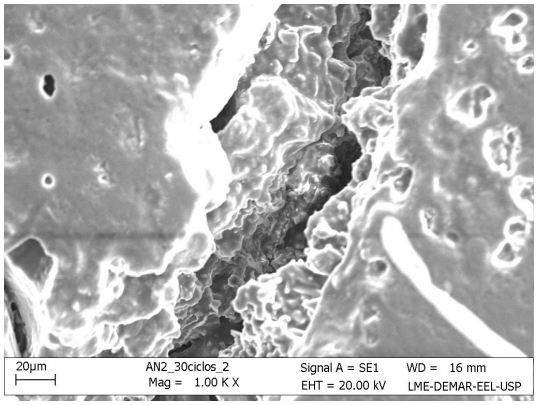


(b)

Figura 5 - Micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida de uma amostra de concreto sinterizada a 1000ºC após 30 ciclos de choque térmico.



(a)



(c)

Figura 6 - Micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1450ºC após 30 ciclos de choque térmico.

De posse de todas as análises, quanto ao choque térmico, pode-se dizer que o melhor desempenho do concreto sinterizado a 1000ºC pode ser atribuído a não existência da fase vítrea formada no concreto sinterizado a 1450ºC, além da probabilidade de haver um número maior de microtrincas que favoreceram a resistência ao choque térmico do sinterizado a 1000ºC. O concreto sinterizado a 1450ºC, apesar de apresentar uma microestrutura com agulhas de elevada razão de aspecto de mulita, o que favoreceria uma forte tenacificação do material, a fase vítrea pode ter prejudicado, por meio de trincamento excessivo, a coalescência das mesmas, formando trincas maiores em menor quantidade, levando à degradação do desempenho do concreto.

CONCLUSÃO

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, uma vez que o concreto sinterizado a 1450ºC apresentou maiores valores de módulo de ruptura e de módulos de elasticidade, porém o concreto sinterizado a 1000ºC mostrou-se mais resistente ao dano por choque térmico. Os resultados experimentais confirmaram 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 o módulo elástico aumenta. Também, pode-se dizer que para uma menor energia de fratura maior será o nível de saturação do dano. Mesmo o concreto sinterizado a 1450ºC sendo menos resistente ao dano por choque térmico, quando comparado ao sinterizado a 1000ºC, ele pode ser considerado como de boa resistência ao dano por choque térmico quando comparado a outros refratários que também são submetidos em situações de choque térmico.

AGRADECIMENTOS

Às Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários, IBAR, pelo material fornecido; à FAPESP, processo 07/55964-3; ao CNPq, pelas bolsas de Produtividade em Pesquisa, processo 302387/2007-2, e pala bolsa de doutorado, processo 140202/2009-9, a CAPES, pela bolsa de Doutorado, processo 33002088001-P4.

REFERÊNCIAS

1. LEE,W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY,H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n.3, p. 145, 2001.
2. HARMUTH, H.; RIEDER, K.; KROBATH, M.; TSCHEGG, E. Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials. **Materials Science Engineering A**, v. 214, p.53-61, 1996.
3. SCHNEIDER, H.; MADJIC, A. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) and Silica (SiO_2). **Ceramurgia International**, v.5, n.1, p.31-36, 1979.
4. MAO, H.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B. Phase equilibria and thermodynamics in the $Al_2O_3.SiO_2$ system-modeling of mullite and liquid. **Journal American Ceramic Society**, v.88, n.9, p.2544-2551, 2005.
5. 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.

6. HERCULANO, G.E.G.C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: aplicações e propriedades**. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT: Rede Temática em Engenharia de Materiais - UFOP, CETEC, UEMG - Belo Horizonte, MG, 2007.
7. BOUCHETOU, M. L.; ILDEFONSE, J. P.; POIRIER, J.; DANIELLOU, P. Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance. **Ceramics International**, v.31, p.999-1005, 2005.
8. BOCCACCINI, D. N., ROMAGNOLI, M., KAMSEU, E., VERONESI, P., LEONELLI, C., PELLACANI, G. C., Determination of Thermal Shock Resistance in Refractory Materials by Ultrasonic Pulse Velocity Measurement. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.1859, 2007.
9. 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.
10. POSARAC, M.; DIMITRIJEVIC, M.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; DEVECERSKI, A.; MATOVIC, B. Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.1275-1278, 2008.
11. **DIN: 51 068**, Testing of ceramic materials: Determination of Resistance to Thermal Shock – Water quenching method for refractory bricks, Düsseldorf, Part 1, 1976.
12. HASSELMANN, D. P. H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.52, n.11, p.600-604, 1969.
13. PEITL, O.; ZANOTTO, E. D. Thermal shock of chemically toughened borosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247, p.39-49, 1999.
14. 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, n.11, p.535-540, 1963.
15. HASSELMANN, D. P. H. Figures-of-merit for thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. **Ceramurgia International**, v.4, n.4, p.147-150, 1978.
16. RODRIGUES, J. A.; PANDOFELLI, V. C. Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of refractory castables. **Interceram**, v.51, n.3, p.186-189, 2002.
17. LEE, W. J.; CASE, E. D. Comparison of saturation behavior of thermal shock damage in variety of brittle materials. **Materials Science Engineering A**, v. 154, p.1-9, 1992.

EVALUATION OF THE OF THERMAL SHOCK RESISTANCE OF A CASTABLE CONTAINING ANDALUSITE AGGREGATES BY THERMAL SHOCK CYCLES

ABSTRACT

The thermal shock resistance of refractory materials is one of the most important characteristics that determine their performance in many applications, since abrupt and drastic differences in temperature can damage them. Resistance to thermal shock damage can be evaluated based on thermal cycles, i.e., successive heating and cooling cycles followed by an analysis of the drop in Young's modulus occurring in each cycle. The aim of this study was to evaluate the resistance to thermal shock damage in a commercial refractory concrete with andalusite aggregate. Concrete samples that were sintered at 1000ºC and 1450ºC for 5 hours to predict and were subjected to 30 thermal shock cycles, soaking in the furnace for 20 minutes at a temperature of 1000ºC, and subsequent cooling in circulating water at 25ºC. The results showed a decrease in Young's modulus and rupture around 72% for samples sintered at 1000 ° C, and 82% in sintered at 1450 ° C. The refractory sintered at 1450ºC would show lower thermal shock resistance than the refractory sintered at 1000ºC.

Keywords: castable, andalusite thermal shock, Young's modulus, fracture energy.