UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

GISELI CRISTINA RIBEIRO GARCIA

**Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um
concreto refratário, contendo agregados de andaluzita,
sinterizado em diferentes temperaturas**

LORENA

2010

GISELI CRISTINA RIBEIRO GARCIA

Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um
concreto refratário, contendo agregados de andaluzita,
sinterizado em diferentes temperaturas

Dissertação apresentada a Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais na área de materiais
metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

LORENA

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Garcia, Giseli Cristina Ribeiro

Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário, contendo agregados de andaluzita, sinterizado em diferentes temperaturas / Giseli Cristina Ribeiro Garcia ; Orientador Sebastião Ribeiro.- - Lorena, 2010.

103p.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Concreto refratário 2. Choque térmico 3. Andaluzita 4. Energia de fratura 5. Módulo de Young I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

Ao meu filho amado, Guilherme

Aos meus queridos pais, Sebastião e Elizabete

Aos meus adoráveis sobrinhos, Thaís e Mateus

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo dom da vida.
- Aos meus pais, pelo amor, dedicação, educação, incentivo e apoio.
- Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro pela orientação, paciência, disponibilidade e incentivo, além da amizade de Pai.
- A Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho, principalmente ao Programa de Pós Graduação de Engenharia de Materiais, nas pessoas do Prof. Hugo e Tavânia.
- A Indústria Brasileira de Artigos Refratários Ltda, pelo apoio material e técnico, especialmente ao Dr. Waldir de Sousa Resende.
- A Universidade Federal de São Carlos, na pessoa do Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues, que muito colaborou com sugestões; e a Prof^a. Dr^a. Wânia, pelas análises de coeficiente de expansão térmica.
- 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.
- Aos meus irmãos Júlio e Juliano pelo amor, carinho e amizade de toda a vida.
- Às minhas cunhadas Vanessa e Evanise pela amizade e apoio nos momentos de dificuldade.
- Às amigas Ésoly, Evelyn e Reny pela amizade e companheirismo.
- À aluna de iniciação científica Jacqueline Vilas Boas.

- Aos técnicos do DEMAR que foram bastante prestativos no auxílio da parte experimental deste trabalho, especialmente aos técnicos: Otávio de Souza, Geraldo Prado, Leandro, Francisco Paiva e Valdir.
- Aos professores do DEMAR, em especial ao Prof. Dr. Miguel Justino e ao Prof. Dr. Carlos Baptista pelas sugestões neste trabalho.
- Aos amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação,
mas como uma oportunidade invejável para aprender
a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do
espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito
da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

RESUMO

GARCIA, G. C. R. **Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita sinterizado em diferentes temperaturas.** 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

O conhecimento da resistência ao dano por choque térmico de materiais refratários é uma das características mais importantes para determinar seu desempenho em muitas aplicações, pois quando os refratários são submetidos a abruptas e severas variações de temperatura, estes podem sofrer danos. A resistência ao dano por choque térmico de um material pode variar com o tamanho de grão, com o tipo e valor da tensão, com a taxa de carregamento e com outras condições de aplicação da tensão, ou seja, não é uma propriedade intrínseca do material. Os métodos correntemente utilizados para prever o comportamento da resistência ao dano por choque térmico são baseados nos trabalhos de Hasselman, responsável pelo estudo da determinação dos parâmetros de resistência ao choque térmico, R ($^{\circ}\text{C}$), o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico R'''' (m), e o parâmetro de estabilidade da trinca sob tensão térmica R_{st} ($\text{m}^{1/2} \cdot ^{\circ}\text{C}$). As equações previstas por ele levam em consideração o módulo de Young, o módulo de ruptura, a energia de fratura e o coeficiente de expansão térmica do material a ser analisado. A resistência ao dano por choque térmico pode ser avaliada por meio de ciclos térmicos, isto é, sucessivos testes de aquecimento e subsequente resfriamento, com análise da queda do módulo de Young a cada ciclo. Para prever e avaliar a resistência ao dano por choque térmico, amostras de um concreto refratário comercial fornecido pela IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários), foram sinterizadas a 1000°C e 1450°C por cinco horas. Essas temperaturas foram definidas em virtude de o concreto em questão apresentar agregados de andaluzita, que sofrem mulitização após 1280°C . Logo esse concreto exibe um comportamento distinto em função da temperatura de tratamento térmico, pois seu agregado pode se transformar em mulita e sílica. Para esse estudo, amostras prismáticas sinterizadas a 1000°C e 1450°C , foram submetidas a ciclos de choque térmico, permanecendo 20 minutos no forno com temperatura de 1000°C e subsequente resfriamento em água circulante a 25°C . Também foram realizadas análises de porosidade aparente, de absorção de água, de massa específica aparente, de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foi verificado que os parâmetros de Hasselman previram que o refratário sinterizado a 1450°C apresentaria menor resistência ao choque térmico, previsão esta confirmada pelos testes experimentais. Sendo assim é importante avaliar o comportamento do concreto refratário desde a temperatura ambiente até a temperatura de trabalho, a fim de que se conheçam todas as mudanças envolvidas, e que sejam evitados problemas que possam gerar prejuízos na instalação industrial e ao processo pertinente à sua aplicação.

Palavras-chave: Concreto refratário. Choque térmico. Andaluzita, Energia de fratura, Módulo de Young.

ABSTRACT

GARCIA, G. C. R. **Study of the of thermal shock behavior of a castable containing andalusite aggregates sintered at different temperatures.** 2010. 103 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

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. A material's thermal shock resistance may vary according to grain size, the type and intensity of the stress to which it is subjected, the loading rate, and other loading conditions; hence, this resistance is not an intrinsic property of the material. The method currently employed to predict thermal shock behavior is based on the work of Hasselman, whose studies involved the determination of the parameters of thermal shock resistance, R ($^{\circ}\text{C}$), thermal shock damage resistance, R''' (m), and thermal stress crack stability, R_{st} ($\text{m}^{1/2} \cdot ^{\circ}\text{C}$). Hasselman's equations take into consideration Young's modulus, the modulus of rupture, the energy at fracture and the coefficient of thermal expansion of the material under analysis. 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. In the present study, samples of a commercial refractory produced by IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários) were sintered at 1000°C and 1450°C for 5 hours to predict and evaluate their thermal shock resistance. These temperatures were chosen because this refractory contains andalusite aggregates that become mullitized at temperatures above 1280°C . Therefore, this castable displays a particular behavior as a function of the heat treatment temperature, since its aggregates can transform into mullite and silica. In this study, prismatic samples from each sintering temperature were subjected to thermal shock cycles, soaking in the furnace for 20 minutes at a temperature of 1000°C , and subsequent cooling in circulating water at 25°C . Apparent porosity, water absorption, apparent density, X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses were also performed. It was found that Hasselman's parameters predicted that the refractory sintered at 1450°C would show lower thermal shock resistance than the refractory sintered at 1000°C , a prediction that was confirmed by the results of the thermal shock tests. Hence, is important to evaluate the behavior of refractory castables from ambient temperature to working temperature in order to be aware of all the changes that occur, thus avoiding problems leading to losses in industrial installations and in the processes involved in the specific applications of these refractories.

Keywords: Castable, Thermal shock, Andalusite, Young's modulus, Fracture energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Desenho esquemático ilustrativo da constituição de um refratário [1].....	25
Figura 2 -	Variação do módulo de Young, E, e da retração, $\Delta L/L_0$, em função da temperatura de tratamento térmico de uma pasta de cimento [9].....	26
Figura 3 -	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, de superfícies de fratura de amostras preparadas com CaO-Al ₂ O ₃ , sinterizada a 1300°C, (a) e 1550° C, (b), por 2 horas, mostrando a formação e a morfologia do CA ₂ e do CA ₆ , respectivamente [9].....	27
Figura 4 -	Transformações que podem ocorrer durante o aquecimento de concretos refratários de alumina e contendo CAC [9].....	28
Figura 5 -	Diagrama de fases temperatura-pressão do sistema Al ₂ SiO ₅ [23]..	29
Figura 6 -	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção polida de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita, sinterizados a 900°C (a) e 1500°C (b) [25].....	30
Figura 7 -	Distribuição global dos tipos de indústrias consumidoras de concreto refratário com agregados de andaluzita [22].....	31
Figura 8 -	Figura 8- Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [29].....	32
Figura 9 -	Micrografias obtidas por MEV, via elétrons secundários, da seção polida de cristais de andaluzita multizados a 1600°C [28,31].....	33
Figura 10 -	Micrografia obtida por MEV da seção polida de um cristal de mulita formado a partir do aquecimento a 1600°C de um cristal de andaluzita, mostrando as ilhas de sílica formada [31].....	34
Figura 11 -	Micrografias obtidas por MEV da seção polida de cristais de andaluzita tratados termicamente a 1500°C obtendo: (a) mulita recoberta com sílica, (b) agulhas de mulita reveladas com ataque químico de HF [25].....	34
Figura 12 -	Figura 12 - Esquema de uma barra prismática submetida ao ensaio de flexão em três pontos, em que P é a carga de carregamento, L a distância entre os roletes, b é a largura e h a altura da amostra.....	37

Figura 13 -	Desenho esquemático de amostras submetidas aos ensaios de flexão em três (a) e quatro pontos (b), mostrando o volume de distribuição de tensão em cada um dos ensaios [44].....	37
Figura 14 -	(a) Geometria e dimensões da amostra para medida da energia de fratura pelo método da flexão em três pontos, e (b) seção transversal, mostrando a área por onde a trinca se propaga [51]....	40
Figura 15 -	Fotografia da superfície de fratura de um concreto refratário com agregados de até 22 mm, com um entalhe simulado.....	40
Figura 16 -	(a) Disposição dos suportes, dos roletes e da cunha na amostra a ser ensaiada; (b) seção transversal da amostra mostrando o entalhe e os sulcos laterais; e (c) geometria com as dimensões da amostra. Todas as dimensões apresentadas estão em milímetros [62].....	41
Figura 17 -	Distribuição de temperatura e de tensões em uma placa plana resfriada na superfície [17].....	43
Figura 18 -	Dependência da resistência residual com a diferença de temperatura, ΔT , para amostras submetidas a choque térmico: (a) alumina densa e (b) refratário de alumina [78].....	47
Figura 19 -	Variação da velocidade do pulso ultra-sônico versus número de ciclos de choque térmico a 1200°C ($\Delta T = 1980^\circ\text{C}$) de três cristais representativos de andaluzita [86].....	48
Figura 20 -	(a) Cruzamento de trincas pela extensão da fratura do cristal de andaluzita após o 1º choque térmico. (b) Mesma região de (a), mas depois de um segundo aquecimento a 1200°C e um segundo choque térmico, onde se observa que as trincas foram curadas após aquecimento [86].....	49
Figura 21 -	Fluxograma simplificado do procedimento experimental.....	53
Figura 22 -	Fotografia do molde para confecção das barras prismáticas para medidas de módulo elástico, módulo de ruptura, porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e testes de choque térmico.	55
Figura 23 -	Fotografia do molde de aço inoxidável utilizado na confecção das amostras para o ensaio da cunha nas análises de energia de fratura.....	55
Figura 24 -	Fotografia do molde para confecção das amostras cilíndricas utilizadas nas análises de coeficiente de expansão térmica linear..	55

Figura 25 -	Amostra moldada, ranhurada e entalhada in situ (a), amostra com dispositivo da cunha montado (b), e, detalhes da montagem para execução dos testes (c).....	58
Figura 26 -	Fotografias do equipamento utilizado para medidas de módulos elásticos.....	59
Figura 27 -	Micrografia da superfície lixada e polida do concreto Andicast sinterizado a 1000°C (a), e a 1450°C (b), obtida em microscópio óptico com filtro de luz polarizada.....	63
Figura 28 -	Micrografia de um agregado de andaluzita contido no Andicast: (a) trincas iniciais e as impurezas do agregado; (b) ampliação da região delimitada em (a).....	64
Figura 29 -	Micrografias de um agregado de andaluzita contido no Andicast, após tratamento térmico a 1450°C, mostrando as trincas iniciais e as impurezas no mesmo (a), e (b) ampliação da região demarcada em (a).....	65
Figura 30 -	Micrografia da superfície de fratura do concreto refratário Andicast, seco a 110°C, após ensaio de flexão em três pontos (a), e ampliação com destaque para região da matriz (b).....	66
Figura 31 -	Micrografias obtidas por MEV, no modo elétrons espalhados, da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1000°C (a,b), e a 1450°C (c,d).....	67
Figura 32 -	Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários, da superfície polida, das amostras sinterizadas a 1000°C, com análises composicionais via EDS, sendo que A é andaluzita, M, mulita e Ma matriz.....	68
Figura 33 -	Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons retroespalhados, da superfície polida, das amostras sinterizadas a 1450°C, com análises composicionais via EDS, sendo que A é andaluzita, M, mulita, sílica. A região delimitada na micrografia (a) apresenta-se ampliada em (b).....	69
Figura 34 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de Andicast sinterizada a 1000°C por cinco horas.....	70
Figura 35 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1200°C por cinco horas.....	70
Figura 36 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1300°C por cinco horas.....	70

Figura 37 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1400°C por cinco horas.....	71
Figura 38 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1450°C por cinco horas.....	71
Figura 39 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1500°C por cinco horas.....	71
Figura 40 -	Imagem obtida pela lupa estereoscópica da amostra de Andicast sinterizada a 1000°C com posterior polimento e tratamento a 1450°C (a); micrografia obtida em MEV da região destacada pela bolha de impureza (b) mostrada em (a).....	73
Figura 41 -	(a) e (b) mostram ampliações da bolha de impureza da Figura 39, em que são identificadas agulhas de mulita formada a partir da andaluzita, bem como a presença de sílica envolvendo essas agulhas.....	74
Figura 42 -	Ilhas de SiO ₂ formada a partir do tratamento térmico a 1450°C da amostra polida de Andicast sinterizado a 1000°C (a); ampliação dessas ilhas de sílica com destaque para as agulhas de mulita formada (b).....	75
Figura 43 -	Ampliação da região da matriz da amostra de Andicast após tratamento térmico a 1450°C.....	76
Figura 44 -	Curva carga-deslocamento, típica de ensaios de propagação estável da trinca, indicando as regiões A e B.	80
Figura 45 -	Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1000°C e 1450°C, obtidas no ensaio de energia de fratura pelo método da cunha.....	81
Figura 46 -	Variação do módulo de Young retido em função da variação da temperatura de choque térmico do concreto Andicast sinterizado a 1000°C e 1450°C.....	87
Figura 47 -	Variação da resistência retida em função da variação da temperatura de choque térmico do concreto Andicast sinterizado a 1000°C e 1450°C.....	87
Figura 48 -	Micrografias do concreto sinterizado a 1000°C com ΔT de 800°C (a), 900 °C (b), 1000 °C (c) e 1100 °C (d).....	88
Figura 49 -	Micrografias do concreto sinterizado a 1450°C com ΔT de 800 °C (a), 900 °C (b), 1000 °C (c) e 1100 °C (d).....	88

Figura 50 -	Variação do módulo de Young retido em função do número de ciclos de choque térmico realizado por ciclagem com $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$ para o concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C	89
Figura 51 -	Micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1000°C após 30 ciclos de choque térmico (a), e (b) é a ampliação da região delimitada pelo retângulo central em (a).....	91
Figura 52 -	Micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1450°C após 30 ciclos de choque térmico (a), e (b) é a ampliação da região delimitada pelo retângulo em (a).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades gerais dos refratários para placas siderúrgicas [79].....	49
Tabela 2 -	Análise química do Andicast.....	51
Tabela 3 -	Resultado da análise granulométrica via úmida – (% retido).....	51
Tabela 4 -	Resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	77
Tabela 5 -	Resultados de módulos elásticos, coeficiente de Poisson e de módulo de ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	78
Tabela 6 -	Resultado de módulo de Young, obtido por ressonância de barras (E_{RB}) e por pulso ultra-sônico (E_{US}), em amostras sinterizadas a 1000°C e a 1450°C.....	79
Tabela 7 -	Resultados de energia de fratura, carga máxima, razão (B/A) e deslocamento do atuador (mm).....	80
Tabela 8 -	Resultados dos coeficientes de expansão térmica linear para o concreto sinterizado a 1000 °C e 1450°C.....	84
Tabela 9 -	Resultados de R , R''' e R_{st} para o concreto em estudo sinterizado a 1000°C e 1450°C.....	85
Tabela 10-	Resultados de módulo de Young, de cisalhamento, de ruptura e de coeficiente de Poisson medidos antes e depois dos 30 ciclos de choque térmico.....	90

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	21
2 - OBJETIVOS.....	23
3 - JUSTIFICATIVA.....	24
4 - REVISÃO DE LITERAURA	
4.1 - Concreto Refratário.....	25
4.2 - Andaluzita.....	29
4.3 - Reações de Multitização.....	31
4.4 - Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	
4.4.1 - Módulo Elástico.....	34
4.4.2 - Módulo de Ruptura.....	36
4.4.3 - Energia de Fratura.....	38
4.4.4 - Choque Térmico.....	42
5 - MATERIAIS E MÉTODOS	
5.1 - Materiais.....	51
5.2- Metodologia Experimental.....	52
5.2.1- Fluxograma geral do procedimento experimental.....	53
5.2.2 - Produção das amostras.....	54
5.2.2.1- Moldagem.....	54
5.2.2.1.1- Barras prismáticas.....	54
5.2.2.1.2 - Amostras para o teste de propagação estável de trinca pelo método da cunha..	55
5.2.2.1.3 - Amostras na forma cilíndrica.....	56
5.2.2.2 - Cura.....	56
5.2.2.3- Secagem.....	56

5.2.2.4 - Sinterização.....	57
5.2.2.5- Retificação.....	57
5.2.3- Avaliação das propriedades dos concretos sinterizados.....	57
5.2.3.1 - Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.....	57
5.2.3.2 - Energia de Fratura	58
5.2.3.3 - Módulo de Young.....	59
5.2.3.4 – Resistência à Flexão em 3 pontos.....	60
5.2.3.5 - Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	61
5.2.3.6 - Resistência ao Choque Térmico.....	61
5.2.3.7 - Cálculo dos Parâmetros R, R''' e R _{st}	62
5.2.3.8 - Preparo das amostras para análise de fases cristalinas e de microestrutura.....	62
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
6.1 - Análise de microestrutura e de fases cristalinas.....	63
6.2 - Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente.....	77
6.3 - Resultados de Módulo de Young e de Módulo de Ruptura.....	79
6.4 - Energia de Fratura.....	80
6.5 - Expansão térmica linear.....	84
6.6 - Cálculo dos parâmetros R, R''' e R_{ST}.....	85
6.7 - Avaliação Experimental de Choque Térmico.....	86
6.7.1 - Ensaio de choque térmico em diferentes variações de temperatura (ΔT).....	87
6.7.2 - Ensaio de choque térmico por ciclagem.....	90
7 - CONCLUSÕES.....	95
REFERÊNCIAS.....	96
ANEXO A	105

1 INTRODUÇÃO

O concreto refratário é um material largamente empregado nas indústrias de aço, de cimento, de vidro e petroquímica, devido a sua elevada resistência a altas temperaturas, bem como a resistência ao choque térmico. Isso só é conseguido por causa das suas formulações complexas que requerem alta qualidade das matérias-primas, tamanhos precisos de agregados, aditivos modificadores e ligantes. Basicamente, os concretos refratários são produzidos pela mistura do cimento, determinadas matérias-primas finas, agregados, aditivos e água. Para este concreto em estudo, o cimento utilizado foi o cimento à base de aluminato de cálcio, CAC, e os agregados de andaluzita. Essa mistura pode passar pelos processos de moldagem, cura, secagem e tratamento térmico, para posterior ensaio mecânico e análises microestruturais, dentre outras.

A andaluzita é um mineral originário de rochas metamórficas, sendo de grande interesse na indústria de materiais devido às suas propriedades em elevadas temperaturas, como resistência mecânica e resistência ao choque térmico. Além das suas propriedades intrínsecas, quando esse mineral sofre tratamento térmico e a temperatura de queima é superior a 1280°C, ocorrem reações de mulitização em que há transformação da andaluzita em mulita “in situ”, sendo que a taxa de mulitização da andaluzita depende do tamanho e forma da partícula inicial desse mineral.

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 avançada, 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.

Sendo assim, os refratários que possuem a andaluzita como agregado variam as propriedades de acordo com a temperatura de queima, podendo ser utilizados, por exemplo por indústrias de vidro, de cimento e siderurgia.

O conhecimento da resistência ao dano por choque térmico de materiais refratários é uma das características mais importantes para determinar seu desempenho em muitas aplicações como: revestimento de reatores para indústria química e petroquímica, indústrias siderúrgica, de cimento e de vidro. O choque térmico ocorre quando os refratários são submetidos a abruptas e severas variações de temperatura, podendo sofrer

danos. A resistência ao dano por choque térmico de um material não pode ser estimada precisamente porque não é uma propriedade intrínseca do material, podendo variar com o tamanho de agregado, com o tipo e valor da tensão, com a taxa de carregamento e com outras condições de aplicação da tensão, como por exemplo, as características do fluxo de calor.

A resistência ao dano por choque térmico pode ser 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. 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 de suas propriedades. Os métodos correntemente utilizados para prever o comportamento da resistência ao dano por choque térmico são baseados nos trabalhos de Hasselman, que foram introduzidos há mais de 30 anos. As equações previstas por ele levam em consideração parâmetros medidos a temperatura ambiente, como: módulo de elasticidade, módulo de ruptura e energia de fratura, sendo que um dos problemas mais críticos quando se trata do uso de refratários é a fratura, devido à complexidade de suas estruturas de diversas fases e de seu uso sob condições dinâmicas.

2 OBJETIVOS

Cada produto cerâmico deve apresentar propriedades características relacionadas às suas respectivas aplicações e isso não é diferente para os refratários.

Neste trabalho foi proposto estudar um concreto refratário com agregados de andaluzita (Andicast) produzido pela IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários Ltda.) cujos objetivos principais foram:

- Avaliar a resistência ao dano por choque térmico de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita, quando sinterizado a 1000°C e 1450°C, utilizando o método da ciclagem térmica;
- Avaliar a resistência ao dano por choque térmico desse mesmo concreto refratário sinterizado a 1000°C e 1450°C, utilizando o método de diferentes variações de temperatura para o choque térmico;
- Determinar o módulo de Young, o coeficiente de expansão térmica linear e energia de fratura, visando calcular os parâmetros de Hasselman (R , R'''' e R_{st}), e correlacionar estes parâmetros com resultados experimentais de dano por choque térmico.
- Correlacionar os resultados de resistência ao dano por choque térmico do concreto refratário antes e após mulitização da andaluzita.

3 JUSTIFICATIVA

Conforme descrito anteriormente, cada material tem suas propriedades e para o concreto escolhido para ser estudado, algumas propriedades ainda não eram conhecidas. Diante disso esse projeto foi elaborado para estudar com significativa profundidade seu comportamento quanto ao choque térmico, sendo avaliado de forma experimental ou indireta, uma vez que ainda existem muitas dúvidas, principalmente quanto à aplicação e metodologia para utilização da teoria de Hasselman, inclusive na correlação entre esses parâmetros e dados experimentais de choque térmico.

Para tal estudo foram realizadas análises de energia de fratura, de módulo de Young, módulo de ruptura e coeficiente de expansão térmica linear para as amostras do concreto Andicast sinterizadas a 1000°C e 1450°C. Esse trabalho é relevante, pois mostra características tecnológicas importantes para essa classe de materiais e neste caso específico, poderão ser acrescentados à ficha técnica do referido concreto refratário.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Concreto Refratário

Refratários são materiais com microestrutura complexa e grosseira, resistentes a altas temperaturas e usados predominantemente como revestimentos de fornos e equipamentos industriais para processamento de materiais em elevadas temperaturas [1, 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 [3-7].

Após a mistura das matérias-primas sólidas (cimento, agregados e finos) é adicionada a água, quando ocorre o fenômeno da hidratação, formando uma estrutura rígida no concreto a verde e que influenciará nas 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, por exemplo, temperatura de cura, relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A), quantidade de água e presença de impurezas tanto na solução de aluminato quanto na superfície do agregado [6, 8].

O CAC é usado como ligante nos concretos convencionais ($\text{CaO} > 2,5\%$) e que, devido aos problemas gerados na deterioração de fornos em alta temperatura pelo CaO presente no cimento, têm-se usado os concretos de baixo ($2,5\% > \text{CaO} > 1\%$) ou ultra baixo teor de cimento ($1\% > \text{CaO} > 0,2\%$), e até mesmo os concretos sem cimento ($\text{CaO} < 0,2\%$). Esses concretos sem cimento podem usar a alumina reativa responsável pela formação de um gel na estrutura para hidratação [1].

A Figura 1 ilustra um material refratário com seus principais constituintes, ou seja, matriz (parte fina), agregados, impurezas, microtrincas, porosidade, etc.

Figura 1 - Desenho esquemático ilustrativo da constituição de um refratário [1].

Um concreto após a cura quando submetido à queima, dependendo da temperatura atingida, sofre alterações das fases constituídas durante a cura bem como 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 estrutura e de distribuição e tamanho de poros.

Alguns trabalhos mostram que quando esses materiais são aquecidos entre 200 e 300°C, a sua resistência mecânica é reduzida em relação àquela somente curada e isso é atribuído ao aumento da porosidade do corpo provocada pela perda da água de hidratação. A Figura 2 mostra a variação do módulo de Young e da retração de amostras de argamassa com relação água/cimento igual a 0,33 [9]. Observa-se que a partir de 1100°C há uma visível recuperação do módulo de Young e isso é atribuído ao início da formação das ligações cerâmicas (sinterização) e diminuição da porosidade, aumentando, portanto, a resistência mecânica do material [9-13]. Sendo assim, o módulo de Young é afetado pela coesão entre as partículas do material, por isso sua queda quando ocorre a destruição dos hidratos e, depois, a sua recuperação com a sinterização [9,13-16].

Figura 2 – Variação do módulo de Young, E , e da retração, $\Delta L/L_0$, em função da temperatura de tratamento térmico de uma pasta de cimento [9].

Sabe-se que o módulo de Young depende da porosidade e isso pode ser avaliado pela seguinte equação [13]:

$$E(P) = E_0 e^{-(\alpha P)} \quad (1)$$

em que E é o módulo de Young do material possuindo porosidade P , E_0 é o valor de E do material sem porosidade e α é uma constante que depende do material.

Outra dependência que relaciona o módulo de Young com a porosidade pode ser expressa pela seguinte equação [17,18]:

$$E = E_0 (1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (2)$$

em que E é o módulo de Young do material possuindo porosidade P e E_0 é o valor de E do material sem porosidade, sendo válida para materiais com coeficiente de Poisson igual a 0,3 e porosidade de até 50%.

Pode-se também relacionar a porosidade com o módulo de ruptura (σ_f) com a equação seguinte, deduzida por Ryskewitsch [18]:

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-(NP)} \quad (3)$$

em que σ_0 é o módulo de ruptura para o material sem poros e N é uma constante empírica que depende localização, da distribuição de tamanho e de geometria dos poros, sendo que $3 < N < 7$.

Para todas essas relações empíricas relacionadas à porosidade, os defeitos críticos devem ser bem maiores que os poros [18].

A Figura 3 mostra microestruturas da matriz de amostras de concreto refratário sinterizadas a 1300°C e 1550°C por duas horas. Nessas micrografias podem ser observadas morfologias típicas das fases CA_2 e CA_6 , indicando a evolução microestrutural com a temperatura de tratamento térmico [9].

Figura 3 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, de superfícies de fratura de amostras preparadas com $CaO-Al_2O_3$, sinterizada a 1300°C, (a) e 1550° C, (b), por 2 horas, mostrando a formação e a morfologia do CA_2 e do CA_6 , respectivamente [9].

Na Figura 4 pode-se visualizar de forma completa todo o processo de hidratação, desidratação e sinterização de um concreto refratário à base de alumina e contendo CAC, indicando as regiões de temperatura em que ocorrem as formações e transformações de fases. Na parte superior da figura têm-se o cimento, apresentando as fases CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), na presença de água (H) e dos agregados de alumina (A). Essas fases, quando em contato com água, se hidratam e se transformam em vários hidratos cujas estruturas cristalinas dependem da temperatura, como mostrado na figura, na faixa de 20°C a 350°C. As substâncias simbolizadas por AH_3 e C_3AH_6 são representativas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Quando a temperatura é aumentada, esses hidratos se decompõem e formam CA, CA_2 e até CA_6 dependendo da oferta e reatividade da alumina [19], sendo que acima de 600°C não existem mais hidratos.

Figura 4 - Transformações que podem ocorrer durante o aquecimento de concretos refratários de alumina e contendo CAC [9].

Devido a essas transformações, algumas propriedades dos refratários requerem maior atenção, como o módulo de ruptura, o coeficiente de expansão térmica linear, a condutividade térmica e a resistência ao dano por choque térmico, uma vez que as mesmas dependem da microestrutura do material em estudo [1].

4.2 Andaluzita

A andaluzita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, é 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. Ela é originada de rochas metamórficas, ou seja, rochas que com a ação da temperatura, da pressão, de gases ou do vapor d'água sofrem alterações físicas, como crescimento de cristais gerando novas texturas, ou químicas, como o surgimento de minerais diversos, conforme pode ser visto no diagrama de fases temperatura-pressão do sistema Al_2SiO_5 da Figura 5 [20-23].

Figura 5 – Diagrama de fases temperatura-pressão do sistema Al_2SiO_5 [23].

A cianita e a silimanita são os outros dois aluminossilicatos que apresentam a mesma fórmula química da andaluzita, porém de estruturas e propriedades físicas diferentes, sendo a cianita de estrutura triclínica e a silimanita, ortorrômbica. Enquanto a cianita difere da andaluzita na estrutura cristalina, a silimanita difere no número de coordenação dos átomos de alumínio. Na silimanita, os átomos de alumínio apresentam número de coordenação igual a 4, já na andaluzita, apresentam número de coordenação igual a 5 [22].

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 [20,21]. Quando o tratamento térmico ultrapassa 1280°C ocorre a transformação de fase da andaluzita em mulita ortorrômbica “in situ”, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 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 [21,24-26].

A Figura 6 mostra duas micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura da seção polida de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita, sinterizado a 900°C (a) e 1500°C (b), sendo possível observar a presença de microtrincas na matriz do concreto e nos contornos dos grãos de andaluzita [25].

Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção polida de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita, sinterizados a 900°C (a) e 1500°C (b) [25].

A andaluzita foi descoberta na Espanha em 1789, sendo que hoje, destacam-se a França e a África do Sul como maiores exploradores deste mineral. Em Agosto de 2009 foi criada uma companhia de exploração deste mineral pertencente a um grupo de refratários peruano, Peruvian Refractory, que estão em terceiro neste “ranking” de produtores [27].

As maiores concentrações de andaluzita são encontradas na forma de partículas granulares que variam de tamanho até a ordem de 8 mm, sendo que cada grão é formado por um monocristal ou fragmentos de monocristal. As impurezas mais comuns da andaluzita são o quartzo, a biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$), a sericita ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$), a ilmenita (FeTiO_3), a pirita (FeS_2) e o óxido de ferro III (Fe_2O_3) [28].

Os concretos refratários que apresentam andaluzita em sua composição são largamente empregados em vários segmentos da indústria, conforme pode ser observado na Figura 7, em que é mostrado a distribuição global dos tipos de indústrias consumidoras desse concreto [22].

Figura 7 - Distribuição global dos tipos de indústrias consumidoras de concreto refratário com agregados de andaluzita [22].

A indústria de ferro e aço é a consumidora majoritária, consumindo 65% do total. O valor de 15 % indicando outros setores, referem-se às indústrias de louça sanitária, cerâmica branca e de isolantes elétricos.

O uso da andaluzita no mercado de refratários tem crescido em função da facilidade de seu uso direto, ou seja, não precisa passar por nenhum pré-tratamento térmico, e pela possibilidade de transformação em outra fase de grande interesse, a mulita. Sendo assim é de grande importância o estudo de materiais que contenham esse mineral como matéria prima inicial.

4.3 Reações de Mulitização

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 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 [24,26,28].

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:

Se o agregado de andaluzita apresentar inclusões de impurezas e o tratamento térmico ultrapassar 1500°C , haverá formação de fase vítrea [20,21,24,25,28].

A Figura 8 mostra o diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em que se observa que andaluzita não é uma fase estável, mas existe na composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, conforme já discutido anteriormente. Também verifica-se que a mulita é uma fase estável, mas em uma pequena faixa composicional ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [29].

Figura 8- Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [29].

A mulitização dos grãos de andaluzita exibe uma microestrutura característica, pois durante o aquecimento, a forma do grão e a composição química são mantidas, já que o monocrystal de andaluzita é convertido progressivamente em um composto formado por 3:2 de mulita com uma rede de sílica (SiO_2), sendo que a mulita gerada segue a mesma orientação com relação ao eixo c do cristal inicial de andaluzita [24-26,28,30].

A Figura 9 mostra duas micrografias, com ampliações diferentes, em que se vê uma rede composta de vidro-mulita obtida após tratamento a 1600°C de cristais de andaluzita,

segundo duas literaturas distintas: (a) [28], e (b) [31], em que a região cinza é de mulita e região preta é de sílica.

Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV, via elétrons secundários da seção polida de cristais de andaluzita mulitizados a 1600°C [28,31].

A presença de impurezas no concentrado de andaluzita, principalmente álcalis e ferro, geram pontos localizados de fusão, podendo ocorrer em uma temperatura inferior à temperatura de mulitização. A presença desse líquido desempenha um importante papel, uma vez que as impurezas localizam-se principalmente na superfície dos grãos, fazendo com que a formação de fase líquida promova a difusão atômica, permitindo a ocorrência do mecanismo de dissolução-precipitação. Como todos os núcleos possuem a mesma orientação cristalográfica, à medida que cresce a energia de parte do líquido circundante, esses núcleos coalescem, fazendo com que a fase de mulita monocristalina cresça e invada progressivamente todo o grão. É importante ressaltar que a quantidade de mulita transformada depende do tamanho de agregado inicial de andaluzita, da temperatura e da duração do tratamento térmico [24-26,28,30].

A Figura 10 mostra a micrografia eletrônica de varredura de um monocristal de andaluzita tratado termicamente a 1600°C em que se pode observar inclusões salientes de fase vítrea na superfície da amostra [31].

A Figura 11 mostra micrografias obtidas por MEV de grãos de andaluzita mulitizados a 1500°C por 30 minutos, em que (a) mostra a superfície do grão com parte recoberta com sílica, e (b) quando a amostra foi atacada com ácido fluorídrico (HF) foi revelada a rede de agulhas de mulita formada no tratamento térmico [25]. Essa sílica, que pode estar fundida devido às impurezas, forma líquido que quando solidificado é um vidro, que na superfície do grão da andaluzita precursora, fica ligado a matriz do concreto que, provavelmente vem a prejudicar o desempenho do concreto ao choque térmico.

Figura 10 - Micrografia obtida por MEV da seção polida de um cristal de mulita formado a partir do aquecimento a 1600°C de um cristal de andaluzita, mostrando as ilhas de sílica formada [31].

Figura 11 - Micrografias obtidas por MEV da seção polida de cristais de andaluzita tratados termicamente a 1500°C obtendo: (a) mulita recoberta com sílica, (b) agulhas de mulita reveladas com ataque químico de HF [25].

4.4 Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

4.4.1 Módulo Elástico

O conhecimento das propriedades elásticas é de fundamental importância para o entendimento da limitação da vida útil de cerâmicas refratárias com fins estruturais. As principais propriedades que caracterizam a rigidez elástica dos materiais, como módulo de