

Efeito da temperatura de queima no módulo de elasticidade e na resistência ao dano por choque térmico de um concreto refratário aluminoso

Effect of firing temperature on modulus of elasticity and resistance to thermal shock damage of a aluminous castable

G. C. Ribeiro¹; M. S. Silveira²; T. M. Ribeiro²; W. S. Resende³, S. Ribeiro²

¹Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG/UNESP

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas, Guaratinguetá - SP, 12.516-410

²Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Poló-Urbo Industrial, s/n - Zona Rural, Lorena - SP, 12602-81

³Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR

Av. Ibar, nº 2 - Poá - SP, 08559-470

girribeiro@yahoo.com.br

Resumo

A resistência ao dano por choque térmico é uma das características mais importantes na previsão de desempenho dos refratários. Essa propriedade pode ser avaliada experimentalmente por meio de ciclos de choque térmico, com a medida da queda do módulo de elasticidade após cada ciclo. Para prever e avaliar a resistência ao dano por choque térmico, corpos de prova de um concreto refratário comercial foram moldados, curados, secos e queimados a 1000°C, 1300°C e 1450°C por cinco horas e submetidos a 30 ciclos de choque térmico com ΔT de 900°C. Os resultados mostraram queda no módulo de elasticidade em torno de 70%, nas amostras queimadas a 1000°C, queda de 69%, nas amostras queimadas a 1300°C, e queda de 73% nas amostras queimadas a 1400°C, logo, o concreto sinterizado a 1300°C apresentou maior resistência ao dano por choque térmico. Também foram realizadas análises de fases cristalinas e microestrutura.

Palavras-chave: concreto refratário, queima, choque térmico, módulo de elasticidade.

Abstract

Resistance to thermal shock damage is one of the most important features in predicting refractory performance. This property can be evaluated experimentally by means of thermal shock cycles, with the measure of the modulus of elasticity falling after each cycle. To predict and evaluate the thermal shock damage, specimens of a commercial castable were molded, cured, dried and burned at 1000°C, 1300°C and 1450°C for five hours and subjected to 30 cycles of thermal shock with $\Delta T=900^\circ\text{C}$. The results showed a decrease in the modulus of elasticity around 70%, in the samples burned at 1000°C, a 69% decrease in the samples burned at 1300°C, and a 73% fall in the samples burned at 1400°C, so the sintered concrete at 1300°C presented greater resistance to damage by thermal shock. Also, analyzes of crystalline phases and microstructure were performed.

Keywords: castable, burning, thermal shock, modulus of elasticity.

INTRODUÇÃO

Concretos 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]. A Figura 1 ilustra a estrutura desses materiais [1].

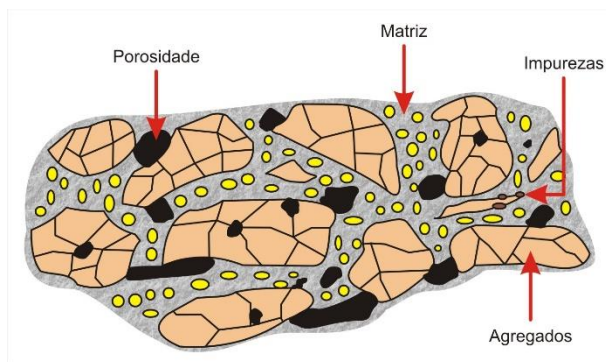


Figura 1: Estrutura típica de concretos refratários (Adaptado [1]).

Refratários produzidos com mulita são de grande interesse, principalmente para aplicação na indústria siderúrgica, pois apresentam elevada refratariedade, excelente resistência ao choque térmico, alta resistência à fluência e boa resistência à corrosão. A mulita pode ser adicionada à massa inicial dos refratários ou gerada *in situ* durante a queima dos mesmos, com microestrutura intrinsecamente diferente daquela formada pela mulita quando adicionada inicialmente [3-6].

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, estruturais e funcionais, já que produz uma microestrutura que garante propriedades com características físicas específicas para o refratário [7-11].

Quando um refratário é submetido a diferenças bruscas de temperatura, ele pode apresentar gradientes significativos de temperatura da superfície para o interior da peça, provocando alterações dimensionais e tensões não uniformes capazes de produzir trincas. Para prever tal comportamento em refratários e estimar a resistência ao dano por choque térmico, Hasselman escreveu importantes equações, dentre as quais, destacam-se as seguintes [12-16]:

$$R_{st} = \left[\frac{\gamma_{WOF}}{E\alpha^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$R'''' = \frac{\gamma_{WOF}E}{S_t^2(1-\nu)} \quad (2)$$

em que R_{st} é o parâmetro de estabilidade da trinca sob tensão térmica ($m^{1/2}\cdot^{\circ}C$), R'''' é o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (m), γ_{WOF} é a energia de fratura ($J\cdot m^{-2}$), E é o módulo de Young ($N\cdot m^{-2}$), S_t é a tensão de fratura sob tração ($N\cdot m^{-2}$), α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}C^{-1}$) e ν é o coeficiente de Poisson. Ainda na Equação 2, a tensão de ruptura à tração pode ser substituída pelo módulo de ruptura (sob flexão a três pontos, por exemplo).

Alguns autores faziam distinção para o uso de R'''' e R_{st} , afirmando que quando o comprimento inicial de trinca é pequeno, o parâmetro R'''' é o mais indicado, e que quando o comprimento inicial de trinca é grande, R_{st} seria melhor aplicado. Porém esses parâmetros podem ser usados indistintamente quando se compara o comportamento de materiais de mesma classe [17].

Estudos mostram que quando os refratários são submetidos a ciclos de choque térmico, seus módulos de elasticidade e de ruptura são diminuídos a cada ciclo devido aos danos (trincas e microtrincas) causados no material e que nos primeiros ciclos essa diminuição é mais acentuada [18-20]. Sabe-se também que para que uma trinca cresça, a energia elástica armazenada deve ser transformada em energia de superfície. Quando já se tem um material trincado por choque térmico e ele é novamente submetido à variação de temperatura, a trinca pré-existente só irá crescer ou uma nova trinca será formada se essa energia conseguir ser liberada [21].

A Equação seguinte mostra a dependência do módulo de elasticidade em função do número de ciclos de choque térmico para um refratário [22]:

$$E = E_0 - A \left[1 - e^{-(\alpha \cdot N)} \right] \quad (3)$$

em que E_0 e E são, respectivamente, o módulo de elasticidade do material antes e depois de sofrer choque térmico; A é o nível de saturação do dano, que é a diferença entre o valor do módulo de elasticidade antes do choque térmico e o valor do módulo de elasticidade residual

constante; α é uma constante relacionada à taxa de variação do módulo de elasticidade, e N é o número de ciclos de choque térmico [22].

O objetivo desse trabalho foi prever e avaliar a resistência ao dano por choque térmico de um concreto refratário comercial queimado a 1000°C, 1300°C e 1450°C por cinco horas e submetidos a 30 ciclos de choque térmico com $\Delta T = 900^\circ\text{C}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados foram: concreto refratário SUPERCASTIBAR 560 SC e aditivo 109 fornecido pelas Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR; e água potável. A análise química do concreto, obtida por fluorescência de raios X, mostrou a seguinte faixa composicional: 31-39% de SiO_2 ; 55-63% de Al_2O_3 ; menos que 1,7% de Fe_2O_3 . Essa análise foi fornecida pelo fabricante.

Metodologia Experimental

Em uma argamassadeira planetária com capacidade nominal de 5 litros, o refratário previamente pesado, foi homogeneizado a seco. Em seguida, com adição do aditivo 109 (12,2% m/m), continuou a homogeneização para obtenção do concreto com propriedades reológicas adequadas para a moldagem. O concreto foi vertido em molde, lubrificado com óleo mineral, específico para produção dos corpos de prova com dimensões de 25 x 25 x 150 mm, permanecendo 24 horas na cura em atmosfera saturada de água. Os mesmos foram desmoldados após 24 horas, permanecendo mais 24 horas na cura, sendo posteriormente secos por 24 horas a 110°C em estufa.

A queima ocorreu a 1000°C, 1300°C e 1400°C por 5 horas, com taxas de aquecimento de 2°C/min e resfriamento de 5°C/min, a fim de que observar a influência da temperatura nas propriedades desse concreto. Após a queima, os corpos de prova tiveram a superfície livre de moldagem retificada em uma retificadora FERDIMAT, com rebolo diamantado (D126), a fim de que os mesmos tivessem um perfeito alinhamento nos equipamentos de análise.

O módulo de elasticidade foi determinado pelo método de ressonância de barras em corpos de prova prismáticos medindo 25 x 25 x 150 mm. O sistema utilizado foi da ATCP, modelo ME-C1198-91, norma ASTM C1198-91 e a faixa de frequência adotada na varredura foi de 1 a 32 kHz.

Os corpos de prova também foram submetidos ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma ASTM C133-94. Esse ensaio foi realizado em uma Máquina de Ensaio Universal, EMIC, modelo DL10000, com célula de carga de 5 kN, com velocidade de carregamento do atuador de 0,5 mm/min.

Para determinação da resistência ao dano por choque térmico por ciclagem com resfriamento rápido em água, seguiu-se a norma alemã DIN: 51 068. Para esse teste foram moldados cinco corpos de prova, idênticos aos utilizados na etapa anterior, para cada temperatura de queima. Segundo a referida norma, os corpos de prova já queimados foram transferidos para o forno aquecido a 925°C, no qual permaneceram por 20 minutos. Após esse tempo, foram imediatamente imergidos em um reservatório com água corrente, a 25°C, permanecendo cinco minutos no mesmo, seguindo para secagem a 110°C até massa constante. Estando devidamente secos e resfriados, os corpos de prova foram submetidos a novas medidas de módulo de elasticidade. Após essa análise, passaram por novo choque térmico, seguindo o mesmo procedimento até 30 ciclos de choque térmico, já que não se romperam durante a ciclagem.

Para análise das fases presentes, foi utilizado um difratômetro de raios X modelo Empyrean, da marca Panalytical e radiação $K\alpha$ de Cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) filtrada com filme de Níquel, para identificação das fases de cada grupo. Foi adotado intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,02°/min. A identificação foi feita utilizando o software High Score e conferido com as microfichas JCPDS.

RESULTADOS

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X da matéria prima como recebida e do concreto queimado a 1000°C, 1300°C e 1400°C.

As fases cristalinas que compõe o concreto antes da queima são: corundum (Al_2O_3), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalita (SiO_2) e silimanita (Al_2SiO_5). A silimanita, nesse caso, deve ser oriunda de sua decomposição incompleta quando utilizada para a formação de mulita ainda no estágio de produção do concreto como matéria prima. Essas fases eram esperadas, pois se trata de um concreto sílico-aluminoso.

As fases cristalinas presentes no concreto queimado a 1000°C, 1300°C e a 1400°C, foram: mulita (M), cristobalita (C) e corundum (A). A fase silimanita (S) não foi identificada, pois elevadas temperaturas de sinterização podem favorecer a decomposição térmica do alumino-

silicato em mulita e cristobalita, além de poder estar presente em pequena quantidade e não ser detectada.

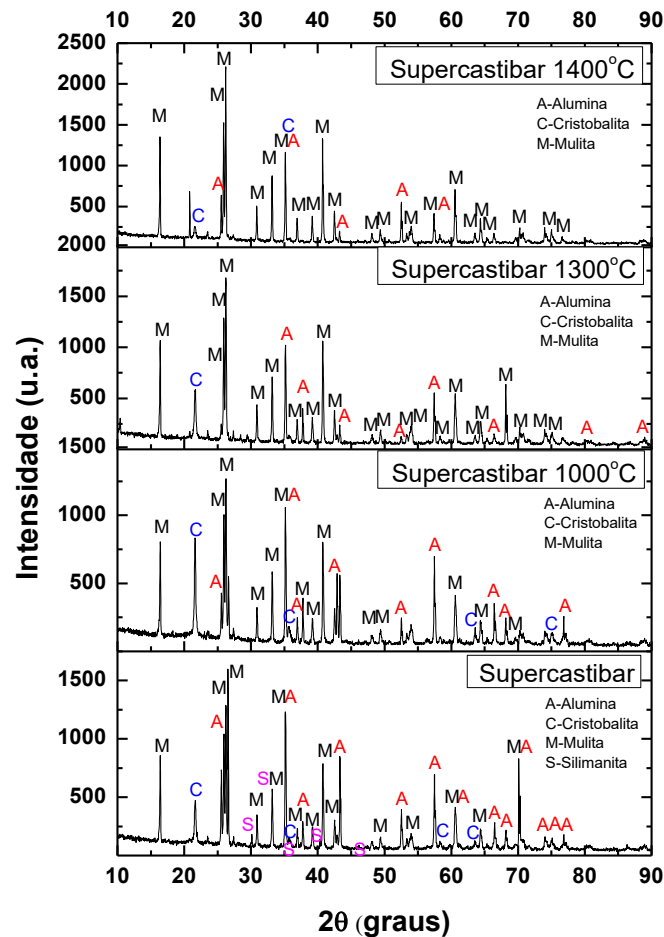


Figura 2 – Difratoograma de raios X do concreto Supercastibar: como recebido; queimado a 1000°C, queimado a 1300°C; e queimado a 1400°C.

A Tabela I exhibe os resultados dos módulos de elasticidade, E , e de ruptura, MOR, para os corpos de prova queimados a 1000°C, 1300°C e 1400°C. Essas medidas também foram realizadas nos corpos de prova submetidos aos 30 ciclos de choque térmico. Tanto o módulo de elasticidade quanto o de ruptura, para o concreto queimado a 1400°C, mostraram valores superiores aos do queimado a 1000°C, indicando maior rigidez elástica e resistência à flexão. Para os corpos de prova queimados a 1000°C, após os 30 ciclos de choque térmico, houve queda em torno de 70% nos módulos de elasticidade e 60% no de ruptura. Nos queimados a 1300°C, a queda no módulo de elasticidade foi de 69% e no módulo de ruptura foi em torno de 65%. Já nos queimados a 1400°C, a queda no módulo de elasticidade foi de 73% e no módulo de ruptura foi em torno de 64%.

Tabela I - Resultados do módulo de elasticidade (E) e do módulo de ruptura (MOR) medidos antes e depois dos ciclos de choque térmico; e do nível de saturação do dano (A).

Temperatura de queima	N	E (GPa)	MOR (MPa)	A (GPa)
1000°C	0	32,8 ± 2,0	13,5 ± 0,9	22,7
	30	10,1 ± 0,6	5,3 ± 0,2	
1300°C	0	47,3 ± 1,6	16,2 ± 1,0	32,6
	30	14,7 ± 0,3	5,6 ± 0,3	
1400°C	0	54,5 ± 2,0	17,9 ± 1,0	40,0
	30	14,5 ± 0,2	6,5 ± 0,1	

A Figura 3 mostra essa diminuição do módulo de elasticidade em função do número de ciclos de choque térmico para os corpos de prova queimados nas duas temperaturas.

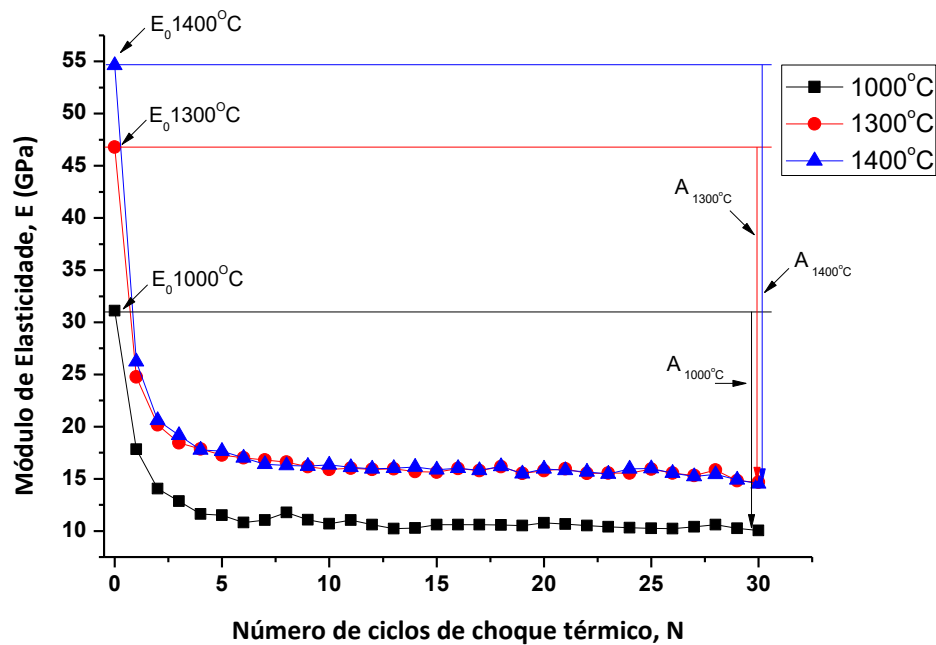


Figura 3 – Comportamento do módulo de elasticidade do concreto queimado a 1000°C (■), 1300°C (▼) e a 1400°C (▲), em função do número de ciclos de choque térmico realizado.

Pode-se dizer o material que mais resiste ao dano por choque térmico, é aquele que sofre menor variação no módulo de elasticidade, isto é, quanto mais próximo do valor inicial (E_0 - antes do choque térmico) menos dano ocorreu no corpo de prova. Vê-se que o primeiro ciclo de choque térmico é causador do primeiro e maior dano no material. Considerando a Equação

3 e a Figura 3, pode-se avaliar o nível de saturação do dano ao choque térmico (A). O concreto queimado a 1400°C apresentou um maior nível de saturação do dano, quase o dobro do valor encontrado para o concreto queimado a 1000°C. Isso mostra que o concreto queimado a 1400°C sofre maior dano por choque térmico quando comparado ao concreto queimado a 1000°C.

A Figura 4 mostra o concreto antes e depois do choque térmico: queimado a 1000°C antes do choque térmico (a) e após o choque térmico em (b); queimado a 1300°C antes do choque térmico (c) e após o choque térmico em (d); queimado a 1400°C antes do choque térmico (e) e após o choque térmico em (f).

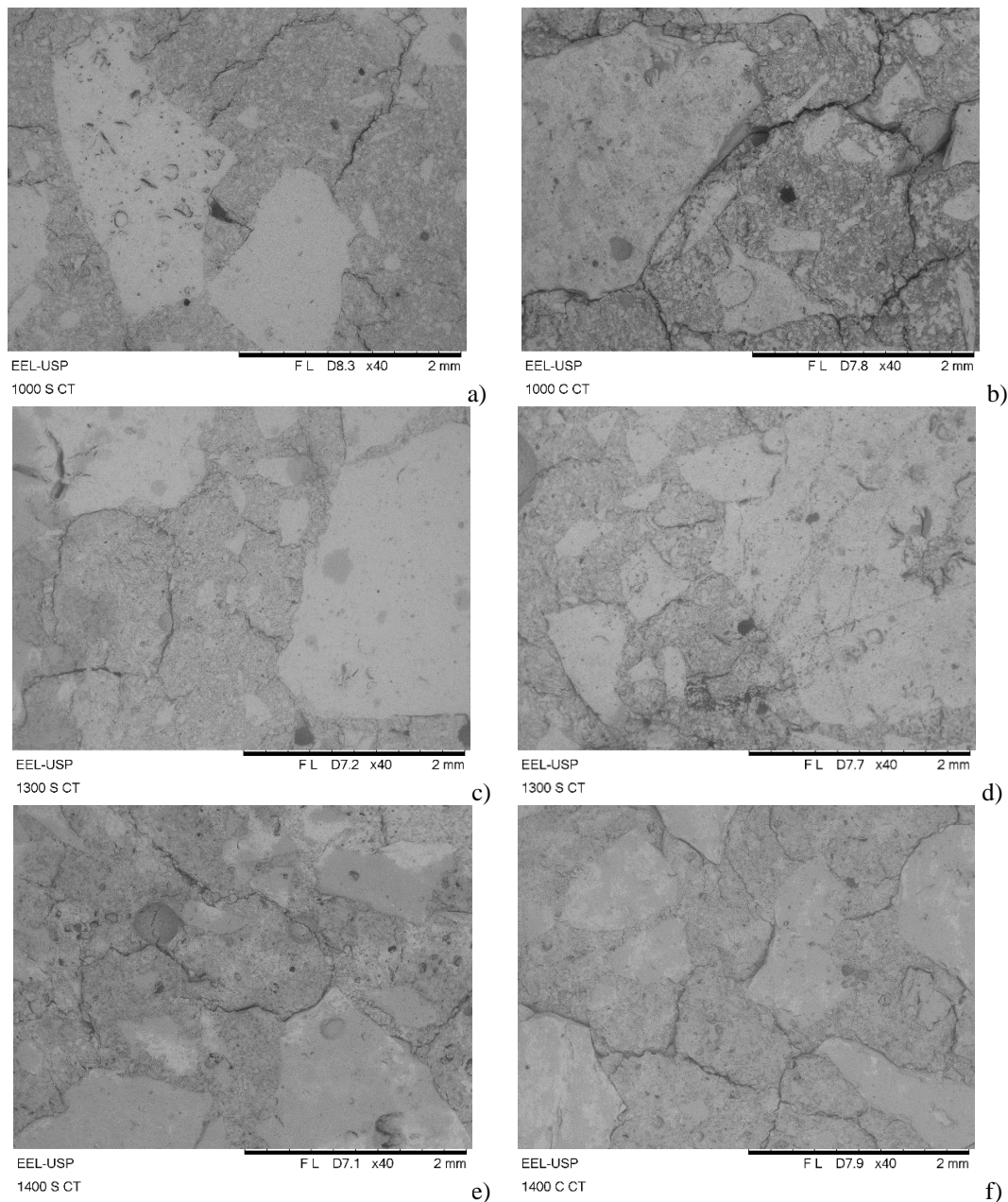


Figura 4 – micrografias do concreto antes e depois do choque térmico, respectivamente: a 1000°C (a) e (b); 1300°C (c) e (d); 1400°C (e) e (f).

Para as três temperaturas de queima estudadas, as medidas do módulo de elasticidade mostraram uma saturação a partir do terceiro ciclo de choque térmico. Isso pode ser explicado pelo crescimento das trincas e microtrincas, observados na Figura 4, que tornam o material mais resistente à propagação das mesmas. Isso está relacionado com o surgimento de novas trincas que exigem energia adicional e com o desenvolvimento dos rastros (mecanismos de tenacificação) daquelas que cresceram em tamanho.

Logo, os resultados experimentais apresentados mostram que, com as mesmas matérias primas pode-se obter concretos com propriedades diferentes, dependendo das variáveis de processamento, nesse caso, a temperatura de queima.

CONCLUSÃO

A temperatura de queima influencia diretamente o módulo de elasticidade do concreto refratário em estudo, uma vez que o aumento da mesma propiciou o aumento da resistência à deformação elástica desse material.

Quando o concreto foi submetido aos primeiros ciclos de choque térmico, a resistência mecânica avaliada foi reduzida em mais de 50% e, após alguns ciclos térmicos, a resistência permaneceu constante.

A resistência ao dano por choque térmico apresentou maior redução para concretos queimados em temperaturas mais elevadas, pois com a elevação da temperatura de queima, o concreto apresentou-se mais rígido porém com maior fragilidade.

AGRADECIMENTOS

Às Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários, IBAR, pelo material fornecido; ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa, processo 310237/2016-5 de S. Ribeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K.G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* 46 (3) (2001) 145.
- [2] H. Harmuth, K. Rieder, M. Krobath, E. Tschegg, Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials, *Mater. Sci. Eng. A* 214 (1996) 53–61.
- [3] L. Rebouillat, M. Rigaud, Andalusite-based high-alumina castables, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2) (2002) 373–378.
- [4] Y. An, J. Chen, H. Zhou, G. Liu, Microstructure and thermal cycle resistance of plasma sprayed mullite coatings made from secondary mullitized natural andalusite powder, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1897–1903.

- [5] H. Schneider, A. Madjic, Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and Silica (SiO_2), *Ceramurg. Int.* 5 (1) (1979) 31–36.
- [6] H. Mao, M. Selleby, B. Sundman, Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system-modeling of mullite and liquid, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (9) (2005) 2544–2551.
- [7] M.J. Ribeiro, D.U. Tulyagavov, J.M. Ferreira, J.A. Labrincha, High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2004) 703–710.
- [8] M.L. Bouchetou, J.P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou, 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, *Ceram. Int.* 31 (2005) 999–1005.
- [9] B. Qi, N. Tessier-Doyen, J. Absi, Young's modulus evolution with temperature of glass/andalusite model materials: Experimental and numerical approach, *Comput. Mater. Sci.* 55 (2012) 44–53.
- [10] M.S. Abdi, T. Ebadzadeh, Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1451–1454.
- [11] T. Wala, B. Psiuk, Jerzy Kubacki, K. Stec, J. Podwórny, Mullitization process of andalusite concentrates – Role of natural inclusions, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5129–5136.
- [12] D.P.H. Hasselmann, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (11) (1969) 600–604.
- [13] O. Peitl, E.D. Zanotto, Thermal shock of chemically toughened borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 247 (1999) 39–49.
- [14] D.P.H. Hasselmann, Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock, *J. Am. Ceram. Soc.* 46 (11) (1963) 535–540.
- [15] D.P.H. Hasselmann, Figures-of-merit for thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review, *Ceramurg. Int.* 4 (4) (1978) 147–150.
- [16] J.A. Rodrigues, V.C. Pandofelli, Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of refractory castables, *Interceramics* 51 (3) (2002) 186–189.
- [17] J. Homeny, R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, R.A. Heller (Eds.), *Thermal Shock of Refractories*, Plenum Publishing Company, New York, 1980, pp. 1–21.
- [18] D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, E. Kamseu, P. Veronesi, C. Leonelli, G.C. Pellacani, Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1859.
- [19] D.N. Boccaccini, M. Cannio, T.D. Volkov-Husovie, I. Dlouhy, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, Assessment of viscoelastic crack bridging toughening in refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1941–1951.
- [20] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1275–1278.
- [21] D.P.H. Hasselman, Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (9) (1970) 490–495.
- [22] W.J. Lee, E.D. Case, Comparison of saturation behavior of thermal shock damage in variety of brittle materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 154 (1992) 1–9.