

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

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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.

105p.: 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, Évely 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. 105 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 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 comportamento distinto em função da temperatura de tratamento térmico, pois seu agregado pode se transformar em mulita e sílica. Para esse estudo, amostras prismáticas de cada temperatura de sinterização 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 behaviour of thermal shock damage of one castable containing aggregates of andalusite sintered in different temperatures.** 2010. 105 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

The knowledgement of the thermal shock damage resistance of the refractories materials is one of the characteristics more important to determine its performance in the many applications, because when the refractories are submitted in the abrupt and drastic differences of the temperatures can suffer damage. The thermal shock damage resistance of one material can change with grain size, with kind and value of the stress, with loading rate and with others conditions of the loading, i.e. thermal shock damage resistance is not a intrinsic material propertie. The usually used method to prevent the thermal shock damage resistance behaviour are based in Hasselman works. Hasselman is the responsible by the studies to determination of the thermal shock resistance parameter, R ($^{\circ}\text{C}$), the thermal shock damage resistance parameter, R''' (m), and the thermal stress crack stability parameter, R_{st} ($\text{m}^{1/2} \text{ } ^{\circ}\text{C}$). The equations foreseen by Hasselman take place in consideration the modulus of Young, the modulus of rupture, the fracture energy and the thermal expansion coefficient of the material to be analyzed. The thermal shock damage resistance can be evaluated by thermal cycles, i.e, successive tests of heating and subsequent cooling, and posterior evaluation of the Young's modulus retained for each cycle. To foresse and evaluate the thermal shock damage resistance, samples of the one commercial refractory produced by IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários), samples were sintered at 1000°C and 1450°C for 5 hours. These temperatures were chosen in function of the studied concrete presents aggregates of andalusite that after 1280°C suffer mullitisation, than this castable exhibit a particular behaviour in function of the heating thermal treatment, because its aggregates can transform in mullite and silica. For this study, prismatic samples of each sintering temperatures were submitted in thermal shock cycles, soaking for 20 minutes into the furnace with temperature of 1000°C e subsequent cooling into flux water at 25°C . Also, were realized apparent porosity analysis, water absorption, apparent density, X ray diffraction and scanning electron microscopy. It was verified that the parameter of Hasselman foreseen that the refractory sintered at 1450°C could show lower thermal shock resistance than the refractory sintered at 1000°C and this prevision was confirmed by the experimental thermal shock tests. So, is important to evaluate the behaviour of the refractory castable since ambient temperature until work temperature because it is necessary to know all the evolved change and to provide the problem that be generate loss in the industrial building and to pertinent process for specific application.

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 ($\Delta T = 1980$) 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..	56

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.....	60
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.....	64
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).....	65
Figura 29 -	Micrografias de um agregado de andaluzita contido no Andicast, após sinterização a 1450°C, mostrando as trincas iniciais e as impurezas no mesmo (a), e (b) ampliação da região demarcada em (a).....	66
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).....	67
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).....	68
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.....	69
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).....	70
Figura 34 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de Andicast sinterizada a 1000°C por cinco horas.....	71
Figura 35 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1200°C por cinco horas.....	71
Figura 36 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1300°C por cinco horas.....	71

Figura 37 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1400°C por cinco horas.....	72
Figura 38 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1450°C por cinco horas.....	72
Figura 39 -	Difratograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1500°C por cinco horas.....	72
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).....	74
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.....	75
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).....	76
Figura 43 -	Ampliação da região da matriz da amostra de Andicast após tratamento térmico a 1450°C.....	77
Figura 44 -	Curva carga-deslocamento, típica de ensaios de propagação estável da trinca, indicando as regiões A e B.	81
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.....	82
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.....	88
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.....	88
Figura 48 -	Micrografias do concreto sinterizado a 1000°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).....	89
Figura 49 -	Micrografias do concreto sinterizado a 1450°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).....	89

Figura 50 -	Varição 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	90
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).....	92
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).....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades gerais dos refratários para painéis siderúrgicas [79].....	49
Tabela 2 -	Análise química do Andicast.....	51
Tabela 3 -	Resultado da análise granulométrica via úmida – (% retido).....	52
Tabela 4 -	Resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	78
Tabela 5 -	Resultados de módulos elásticos, coeficiente de Poisson e de módulo de ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	79
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.....	80
Tabela 7 -	Resultados de energia de fratura, carga máxima, razão (B/A) e deslocamento do atuador (mm).....	81
Tabela 8 -	Resultados dos coeficientes de expansão térmica linear para o concreto sinterizado a 1000 e 1450°C.....	85
Tabela 9 -	Resultados de R , R''' e R_{st} para o concreto em estudo sinterizado a 1000°C e 1450°C.....	86
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.....	88

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 à base de aluminato de cálcio, CAC, determinadas matérias-primas finas, agregados, que no caso deste concreto em estudo, são de andaluzita, aditivos e água. 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 grão, 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 multização 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.

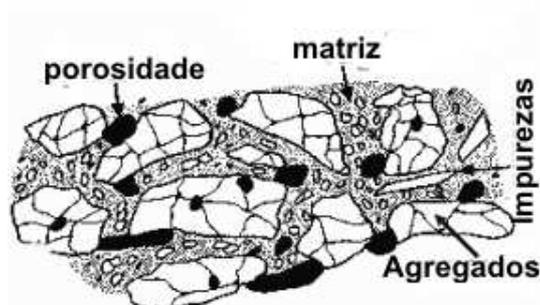


Figura 1 - Desenho esquemático ilustrativo da constituição de um refratário [1].

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].

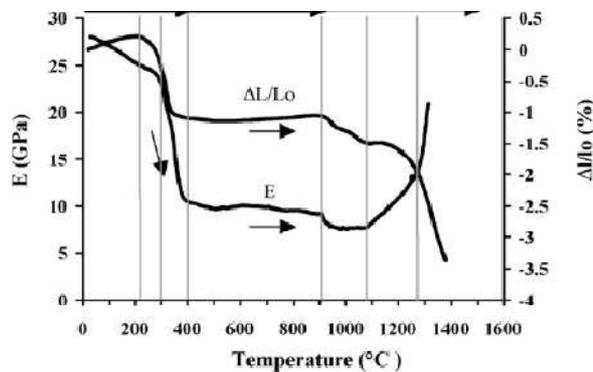


Figura 2 – Variação do módulo de Young, E, e da retração, $\Delta L/L_0$, em função da temperatura de tratamento térmico de uma pasta de cimento [9].

. 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].

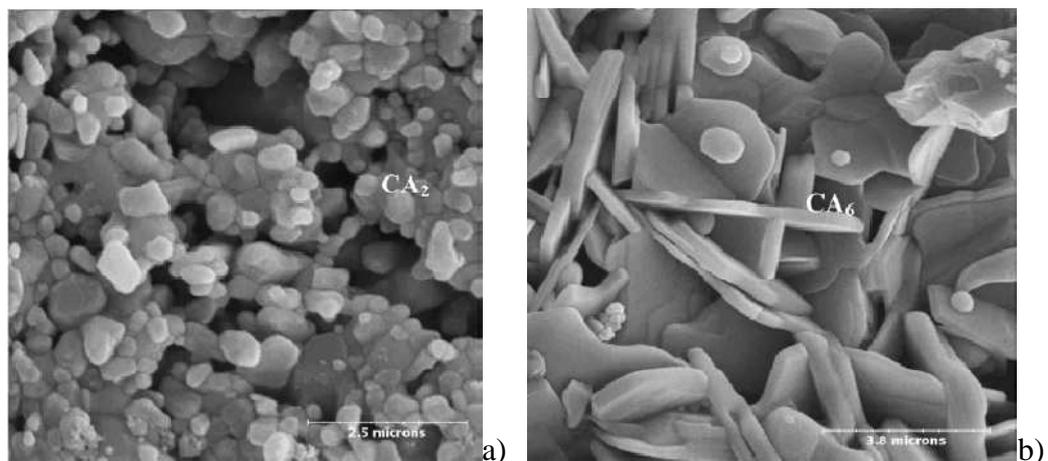


Figura 3 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, de superfícies de fratura de amostras preparadas com $CaO-Al_2O_3$, sinterizada a 1300°C, (a) e 1550° C, (b), por 2 horas, mostrando a formação e a morfologia do CA_2 e do CA_6 , respectivamente [9].

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.

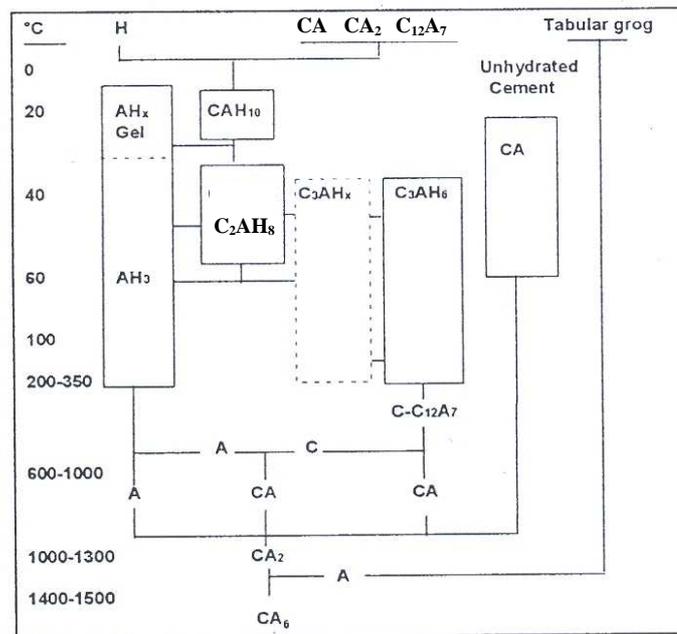


Figura 4 - Transformações que podem ocorrer durante o aquecimento de concretos refratários de alumina e contendo CAC [9].

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].

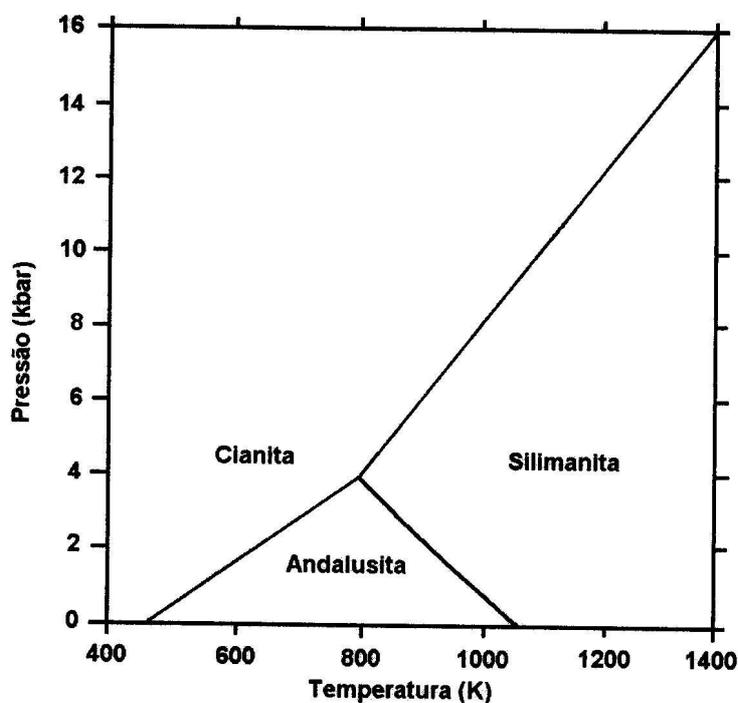


Figura 5 – Diagrama de fases temperatura-pressão do sistema Al_2SiO_5 [23].

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 alta 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].

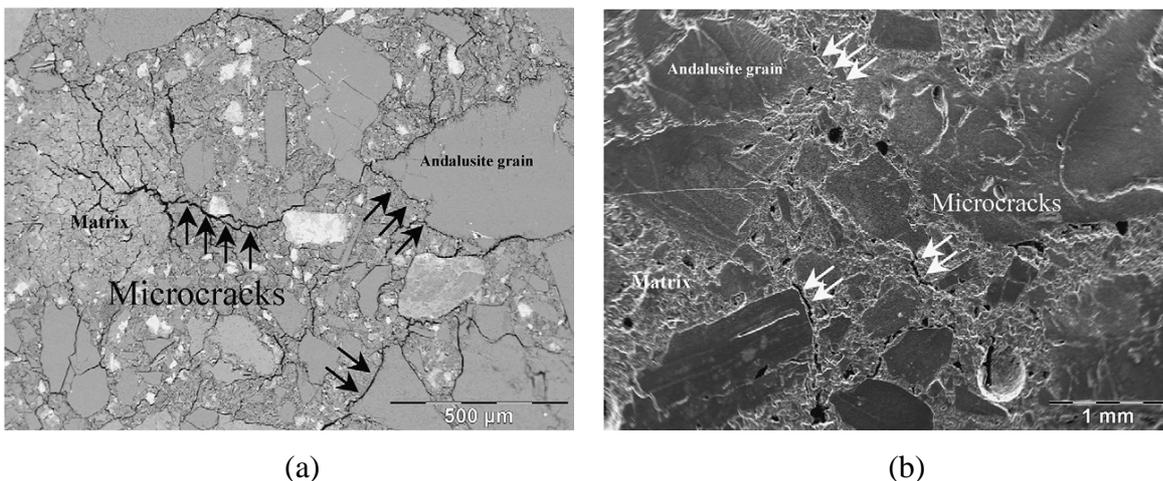


Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção polida de um concreto refratário contendo agregados de andaluzita, sinterizados a 900°C (a) e 1500°C (b) [25].

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 tipo de concreto [22].

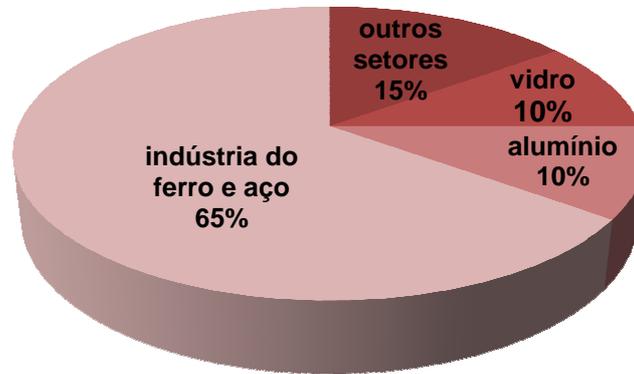


Figura 7 - Distribuição global dos tipos de indústrias consumidoras de concreto refratário com agregados de andaluzita [22].

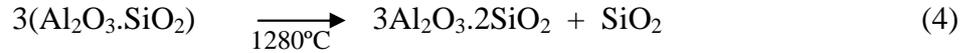
A indústria de ferro e aço é a consumidora majoritária, consumindo 65% do total. O valor de 15 % indicando outros setores, referem-se às indústrias de louça sanitária, cerâmica branca e de isolantes elétricos.

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 Multitização

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 multização 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].

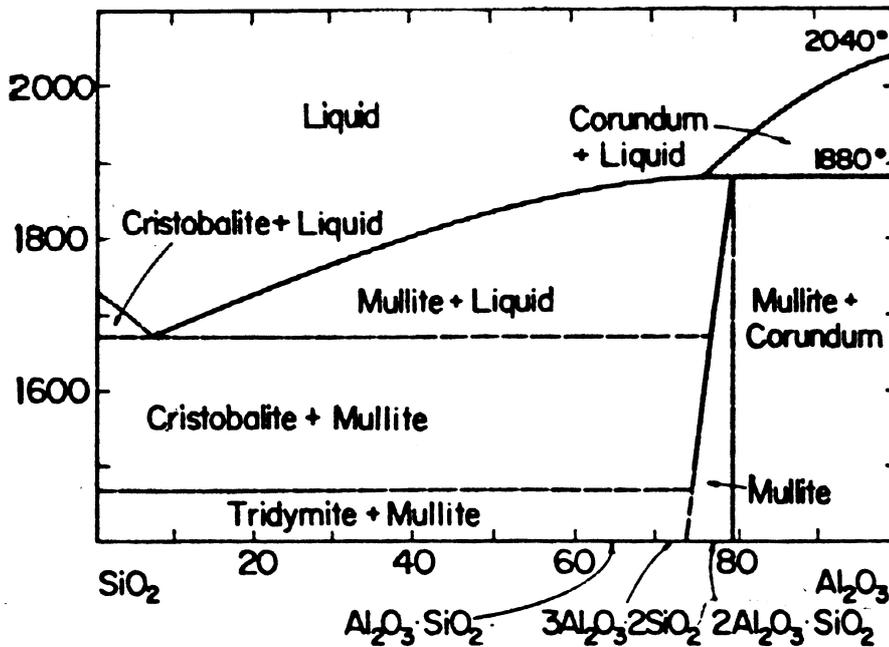


Figura 8- Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [29].

A multização 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.

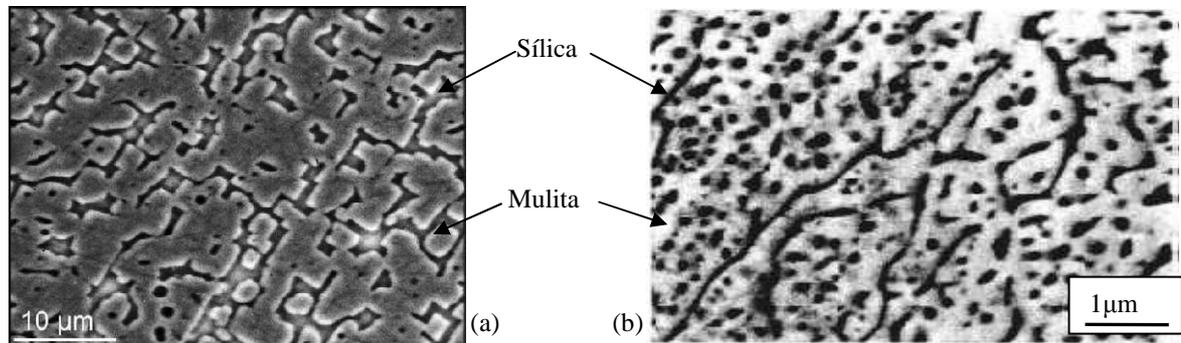


Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV, via elétrons secundários da seção polida de cristais de andaluzita multizados a 1600°C [28,31].

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 multização. 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 sinterizado 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 multizados 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 na sinterização [25]. Essa sílica, que pode estar fundida devido às impurezas, forma líquido que quando solidificado é um vidro, que na superfície do grão da antiga andaluzita, fica ligado a matriz do concreto que, provavelmente vem a prejudicar o desempenho do concreto ao choque térmico.

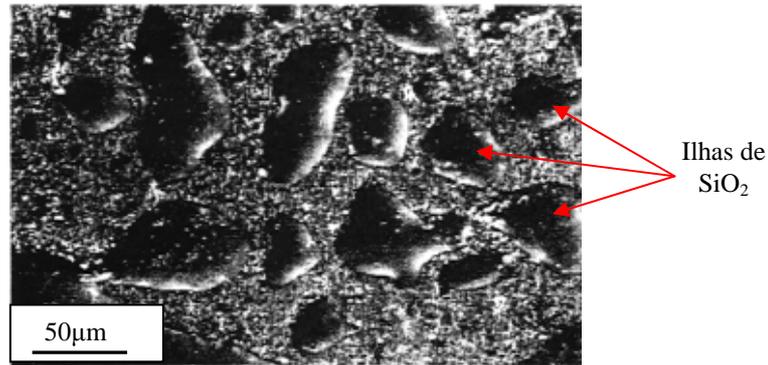


Figura 10 - Micrografia obtida por MEV da seção polida de um cristal de mulita formado a partir do aquecimento a 1600°C de um cristal de andaluzita, mostrando as ilhas de sílica formada [31].

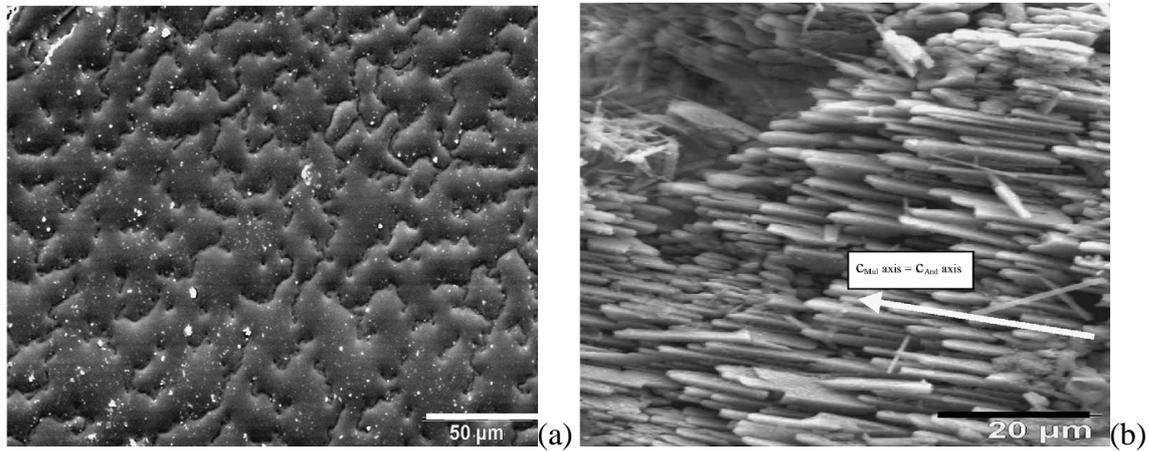


Figura 11 - Micrografias obtidas por MEV da seção polida de cristais de andaluzita tratados termicamente a 1500°C obtendo: (a) mulita recoberta com sílica, (b) agulhas de mulita reveladas com ataque químico de HF [25].

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

Young, módulo de cisalhamento e razão de Poisson, são importantes também na determinação de outras propriedades mecânicas [18,32].

O módulo de Young é um parâmetro mecânico que proporciona a medida de rigidez de um material sólido, podendo ser definido pela lei de Hooke na equação seguinte:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (5)$$

em que σ é a tensão, E é o módulo de Young e ε , a deformação [33].

Essa lei descreve, matematicamente, o comportamento experimental de determinados materiais, nos quais a deformação (ε) é praticamente proporcional à tensão (σ) quando as deformações são pequenas. Como a deformação é adimensional, o módulo de Young tem as mesmas dimensões da tensão: MPa. No entanto é comum utilizar a unidade GPa, pois os módulos são valores muito grandes [33].

Quando essa tensão axial (σ) é aplicada em um corpo gerando uma deformação elástica, surge uma razão negativa entre as tensões lateral e axial, a qual é definida como razão ou coeficiente de Poisson (ν), segundo a equação [34,35]:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad (6)$$

Para os materiais isotrópicos, isto é, aqueles que apresentam as mesmas propriedades físicas independente da direção cristalográfica, os módulos de cisalhamento e elasticidade estão correlacionados entre si e com o coeficiente de Poisson de acordo com a equação seguinte:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (7)$$

em que ν é o coeficiente de Poisson, E é o módulo de Young e G o módulo de cisalhamento [34,35].

O módulo de elasticidade está relacionado à frequência natural de vibração da estrutura. Um componente com baixo módulo tem uma frequência natural de vibração menor do que um outro que tenha maior módulo, desde que a massa específica seja a mesma [33].

Os métodos de análise do módulo de elasticidade podem ser divididos em duas classes: métodos estáticos e métodos dinâmicos.

Os métodos estáticos consistem em solicitar mecanicamente um corpo por meio de aplicação de tensão, podendo ser de tração, compressão, flexão ou torção, com baixas velocidades de aplicação de carga, gerando assim um diagrama de tensão-deformação. Os ensaios mais usuais em cerâmicas refratárias são os de compressão ou flexão, sendo importante salientar que na ausência de linearidade do comportamento dos materiais, o método estático é apenas uma aproximação grosseira para o módulo de Young [18,32].

Os métodos dinâmicos consistem, basicamente, na determinação da frequência natural de um corpo de prova pelo emprego da energia das ondas elásticas e na medição da velocidade de propagação de onda através de um corpo. As tensões aplicadas nesse método são muito menores que no caso estático, garantindo que o material esteja no regime elástico [18]. Dentre os métodos dinâmicos para caracterizar materiais cerâmicos destacam-se as técnicas ultra-sônicas, a técnica de excitação por impulso e a técnica de ressonância mecânica de barras [36].

A técnica da velocidade de pulso ultra-sônico envolve a medida do tempo de propagação de pulsos mecânicos gerados eletronicamente. As medidas são repetitivas e precisas, sendo um método rápido e de qualidade que também é utilizado para refratários [37-40].

O princípio do método da ressonância mecânica de barras consiste no estímulo de um corpo de prova com frequência variável, na busca das frequências de ressonância de vibração desse corpo e por meio de relações matemáticas determinam-se os módulos elásticos, sendo que essas relações são específicas para cada geometria de corpo de prova [38,39]. A rigor, essa técnica deve ser aplicada em meio sólido homogêneo, isotrópico e perfeitamente elástico, entretanto, esse método tem sido utilizado com sucesso para concretos e argamassas em trabalhos científicos [41-43].

4.4.2 Módulo de Ruptura

Para avaliar a resistência mecânica de um material cerâmico sob esforço de uma carga fletora, ensaios de flexão em três ou quatro pontos são realizados. Este ensaio utiliza barras prismáticas ou cilíndricas que sob carregamento de compressão na parte superior gera-se simultaneamente tensões de tração na superfície da parte inferior do corpo

de prova que está mais provavelmente relacionada com o início da fratura, conforme a Figura 12.

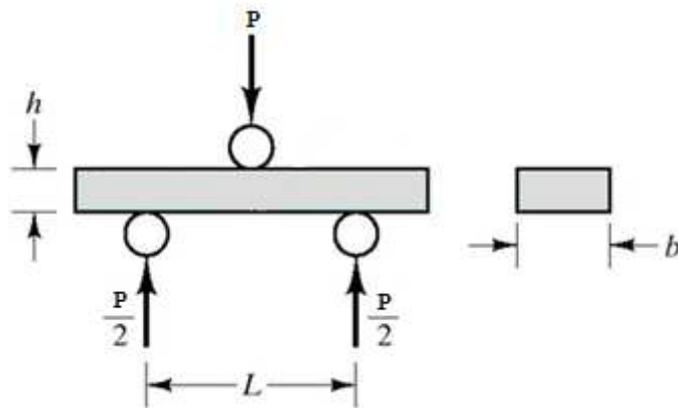


Figura 12 - Esquema de uma barra prismática submetida ao ensaio de flexão em três pontos, em que P é a carga de carregamento, L a distância entre os roletes, b é a largura e h a altura da amostra.

A diferença entre a configuração dos testes de três ou quatro pontos está na limitação da área submetida à tensão entre os roletes de apoio e os roletes de carga. O ensaio de flexão a quatro pontos usa o mesmo tipo de amostra com configuração diferente do dispositivo, em que são utilizados dois roletes de carga sobre a parte superior da amostra, gerando um maior volume de distribuição de carga que pode conter a falha crítica que causará a fratura, conforme pode ser observado na Figura 13 [44]. Sendo assim, maiores valores de resistência podem ser encontradas quando é realizado o ensaio a três pontos, devido à pequena diferença na probabilidade de encontrar possíveis falhas.

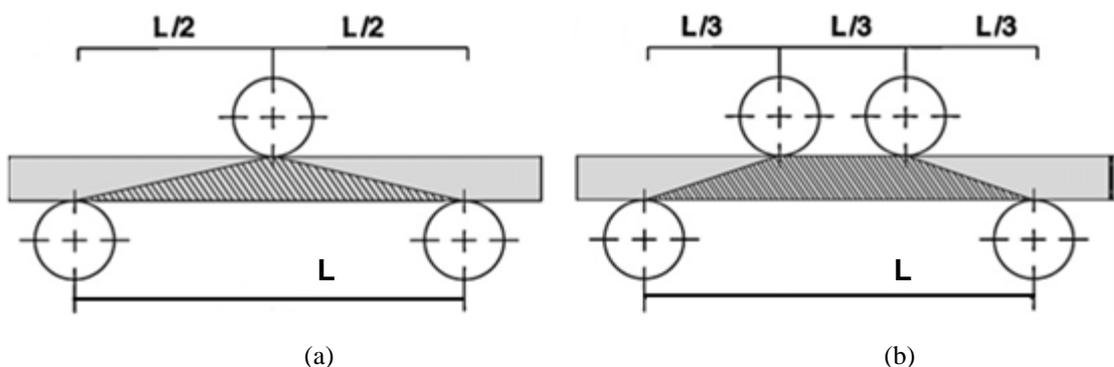


Figura 13- Desenho esquemático de amostras submetidas aos ensaios de flexão em três (a) e quatro pontos (b), mostrando o volume de distribuição de tensão em cada um dos ensaios [44].

Conforme o método adotado para o cálculo do módulo de ruptura, as equações seguintes são utilizadas para flexão em 3 e 4 pontos, respectivamente, seguindo o esquema de ensaio na Figura 13:

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (8)$$

$$\sigma_f = \frac{P_f L}{bh^2} \quad (9)$$

em que σ_f é a tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa); P_f , o carregamento máximo sofrido pelo corpo (N); L , a distância entre os dois apoios (mm); b é a largura do corpo de prova (mm) e h , a altura do corpo de prova (mm) [44-47].

4.4.3 Energia de Fratura

A energia de fratura, γ_{Wof} , pode ser definida como o trabalho de fratura médio por unidade de área projetada de fratura e representada pela seguinte equação [48]:

$$\gamma_{Wof} = \gamma_0 + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{ir} \quad (10)$$

Na equação 10, γ_0 é a energia de superfície intrínseca resultante da quebra das ligações químicas, γ_p é a energia proveniente de micro-deformações plásticas na ponta da trinca, e γ_R a energia média resultante da interação da trinca com a microestrutura do material. A parcela γ_{ir} representa, no caso de refratários e compósitos, processos irreversíveis particulares que consomem energia, como no caso de fluxo viscoso. Sendo assim, a energia de fratura, γ_{Wof} , é a medida mais adequada para avaliar materiais com microestrutura complexa como a de concretos refratários, do ponto de vista da resistência à propagação de trincas [46-49].

Para avaliação da energia de fratura, a condição de propagação estável da trinca deve ser rigorosamente obedecida e para isso, a energia de deformação elástica acumulada na amostra e na máquina de ensaios deve ser a menor possível e transformada em energia de

superfície de modo controlado. A condição necessária para tal pode ser descrita pela seguinte inequação:

$$-\frac{d(U_M+U_S)}{d_c} \leq \frac{dW_{fs}}{d_c} \quad (11)$$

em que $d(U_M+U_S)/d_c$ é a variação das energias elásticas armazenadas na máquina (U_M) e na amostra (U_S), por unidade de propagação de trinca (d_c), sendo esta portanto, a variação da energia potencial, e dW_{fs}/d_c a variação da energia de superfície (dW_{fs}) por unidade de propagação de trinca, representando a variação da energia de formação de superfície de fratura durante o processo de propagação [2,50,51].

A energia de fratura pode ser determinada a partir da curva carga-deslocamento obtida dos dados da máquina de ensaios e pela seguinte equação [52-62]:

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2A} \int P_M d\delta \quad (12)$$

em que A é a área projetada da superfície de fratura, P_M é a carga vertical aplicada pela máquina de ensaios e δ é o deslocamento do atuador da máquina.

O valor da integral $\int P_M d\delta$ é determinado pela área sob a curva carga-deslocamento e é denominado de trabalho de fratura.

Os métodos utilizados na determinação da energia de fratura são o da barra entalhada e flexionada em três ou quatro pontos ou o método da cunha, que foi recentemente instalada no GEMM/DEMa/UFSCar e no DEMAR/EEL/USP [60-64].

A Figura 14 ilustra o tipo de amostra utilizada no ensaio de energia de fratura pelo método da barra entalhada. A barra normalmente possui medidas de altura, h , e espessura, b , de 25 mm x 25 mm ou 40 mm x 40 mm, com entalhe, c , em torno de 0,4 vezes a altura (h), restando assim pequena área de fratura [51,53,55,56,65].

Foi observado que para esse tipo de amostra, a área do ligamento íntegra restante pode não ser mais representativa da microestrutura do material, principalmente quando existem agregados com tamanho grande comparado às dimensões da amostra. A Figura 15 mostra a superfície de fratura de uma amostra de concreto refratário que apresenta agregados de grandes dimensões, por exemplo, da ordem de 20 mm em sua estrutura, com a simulação do tamanho do entalhe.

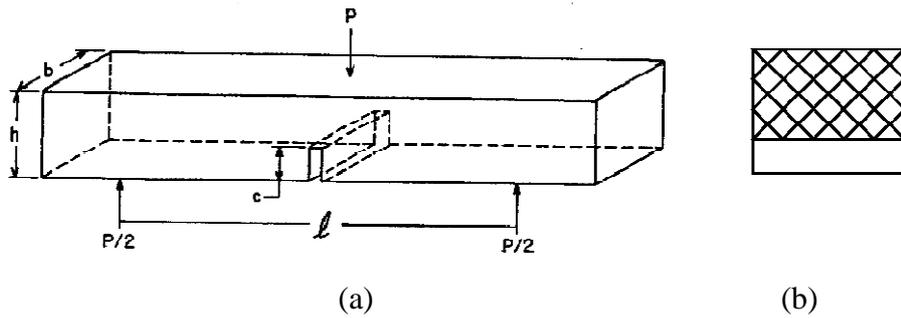


Figura 14 - (a) Geometria e dimensões da amostra para medida da energia de fratura pelo método da flexão em três pontos, e (b) seção transversal, mostrando a área por onde a trinca se propaga [51].



Figura 15 - Fotografia da superfície de fratura de um concreto refratário com agregados de até 22 mm, com um entalhe simulado.

Sendo assim uma caracterização mecânica da fratura mais rigorosa, requer um método que permita propagação estável de trinca para dimensões de amostras suficientemente grandes, principalmente na extensão a qual a trinca se propaga. Amostras com maiores dimensões são compatíveis com a característica grosseira da microestrutura dos refratários.

Devido a essa necessidade e interesse em determinar os parâmetros da mecânica da fratura, em 1986 foi patenteado um método chamado “*wedge splitting test*”, que é o método da abertura da trinca empregando-se uma cunha, ou simplesmente “Método da cunha” [2,64]. Como pode ser visto na Figura 16, a força F_M é transmitida do atuador da máquina para a cunha. A cunha transmite essa carga para dois roletes laterais e estes para os encostos que produzem as forças horizontais, F_H , na amostra sob teste, abrindo a boca da trinca [62,63].

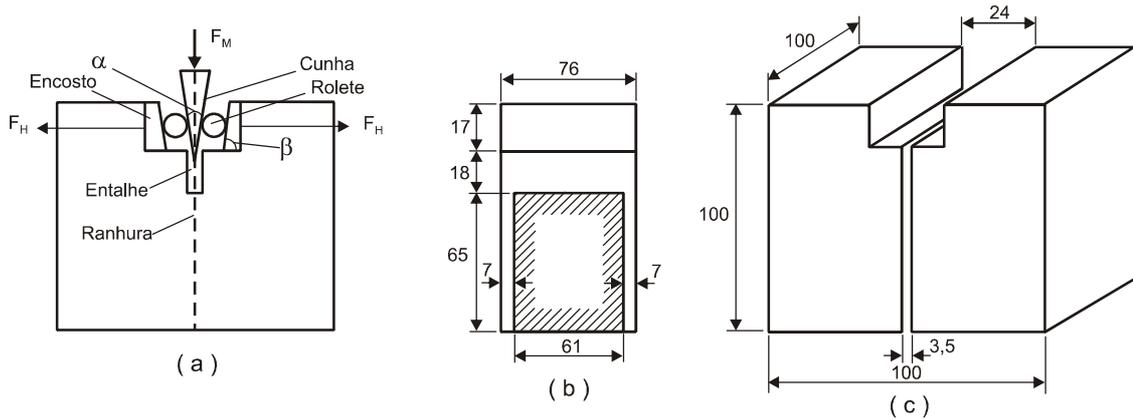


Figura 16 - (a) Disposição dos suportes, dos roletes e da cunha na amostra a ser ensaiada; (b) seção transversal da amostra mostrando o entalhe e os sulcos laterais; e (c) geometria com as dimensões da amostra. Todas as dimensões apresentadas estão em milímetros [62].

As principais vantagens do método da cunha estão baseadas na possibilidade de se trabalhar com amostras grandes, para as quais o tamanho do agregado torna-se suficientemente pequeno para resultar em uma relação (agregado/dimensões transversais) pequena. Além disso, a força aplicada pela máquina de ensaio é bastante reduzida devido ao efeito da cunha, diminuindo significativamente a energia elástica armazenada na máquina, facilitando a propagação estável da trinca durante o teste. A relação entre a força aplicada pela máquina de ensaios, F_M , e a transmitida para a amostra, F_H , mostrando a influência do ângulo (α) da cunha, pode ser avaliada observando-se a seguinte equação [2,50,54,57]:

$$F_H = \frac{F_M}{2 \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (13)$$

Em muitos trabalhos, os autores apresentam a energia de fratura na forma de taxa de liberação da energia elástica armazenada na amostra e na máquina de ensaios, chamando de G_F , que também pode ser chamada de energia de fratura específica. Sendo assim, no método da cunha, podem ser utilizadas duas formas para avaliar a abertura ou o crescimento da trinca: a primeira consiste em adotar o deslocamento do atuador da máquina e a força vertical, utilizando a Equação 12 para o cálculo da energia de fratura e, a segunda, consiste em utilizar a força horizontal produzida pela ação da cunha e o deslocamento horizontal dessa força, medido pela ação de um extensômetro. Nesse caso a seguinte equação é utilizada para esse cálculo [66-68]:

$$G_F = \frac{1}{A} \int F_H d\delta \quad (14)$$

em que A é a área fraturada projetada da amostra; F_H é a força horizontal resultante da ação da cunha nos roletes e, conseqüentemente, na amostra para promover a abertura da trinca; e $d\delta$ é a variação da abertura do extensômetro. F_H está relacionada a F_V por meio da Equação 13. De acordo com a literatura G_F é o dobro de γ_{wof} [69].

Em quaisquer dos métodos de determinação da energia de fratura é muito importante que se verifique a rigidez da máquina (que pode ser alta) de ensaios e que se desconte a energia de deformação da máquina, utilizando a equação seguinte:

$$\gamma_{wof} = \frac{U - U_0}{2A} \quad (15)$$

em que, U é o trabalho total de deformação do sistema amostra/máquina e U_0 é o trabalho de deformação da máquina [70].

Além da energia de fratura ser uma grandeza muito importante para avaliar materiais de comportamento elástico não linear, ela também é uma das variáveis mais importantes para o cálculo dos parâmetros de Hasselmann, utilizados na determinação do dano por choque térmico que será abordado a seguir [71].

4.4.4 Choque térmico

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.

Segundo Kingery [17], quando o choque térmico é por resfriamento, a superfície do sólido atinge rapidamente a nova temperatura T_s e sofre retração, porém isso é restringido pelo seu interior que continua na temperatura inicial T_i , sendo assim, é gerado um gradiente térmico que ocasiona o surgimento de tensões de tração na superfície e de compressão no centro do sólido. Essas tensões térmicas são responsáveis pelo dano causado nos materiais quando submetidos ao choque térmico, pois quando essas tensões são maiores que a tensão

de ruptura do material o dano, e até mesmo a perda total do refratário, são inevitáveis. É importante destacar que quando o material apresenta defeitos como poros ou microfissuras, o transiente térmico originado pelo choque térmico provoca tensões não lineares, concentradas nas extremidades desses defeitos. Logo, a exposição contínua a choques térmicos pode desencadear a propagação progressiva ou generalizada de defeitos, provocando uma degradação da resistência mecânica do material e finalmente seu colapso [17,71]. Para uma placa plana, quando a taxa de resfriamento é constante, a distribuição resultante da temperatura é uma parabólica, em que o grau de deformação do sólido é dependente da sua temperatura média (T_m), logo, a tensão em qualquer ponto dependerá da diferença de temperatura entre esse ponto e a temperatura média, conforme pode ser mostrado na Figura 17:

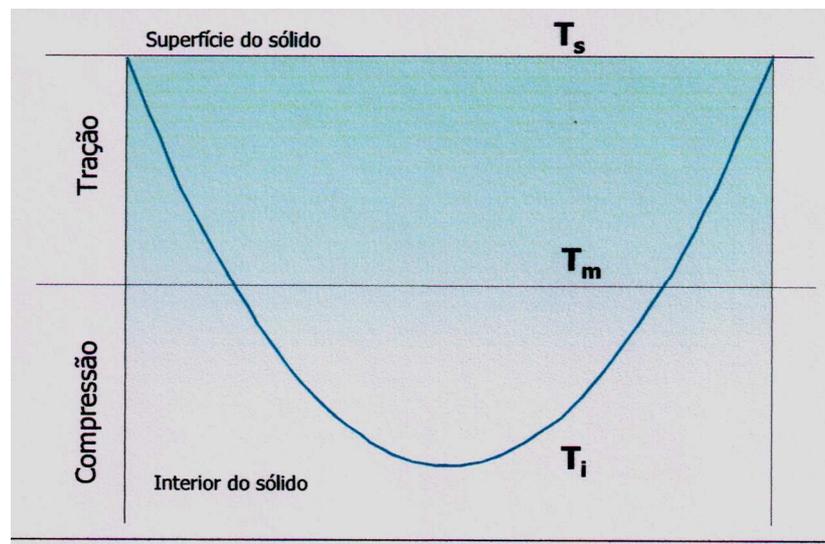


Figura 17 - Distribuição de temperatura e de tensões em uma placa plana resfriada na superfície [17].

Os modelos teóricos utilizados para explicação da falha por choque térmico em materiais cerâmicos partem de duas teorias. A primeira trata da ocorrência da fratura, quando a resistência mecânica do material é superada, enquanto a segunda trata da propagação de trincas, a qual é promovida pela energia elástica armazenada no momento da fratura [71]. Na primeira teoria qualquer problema de origem térmica é entendido a partir da distribuição interna de temperatura, tensões resultantes e resistência do material, sendo que a distribuição desuniforme da temperatura no interior do sólido gera tensão. Na segunda teoria o início do processo de fratura não é considerado, pois é abordada a

extensão de trincas já existentes e a mudança no comportamento físico do material, o qual é observado por meio de ensaios realizados após determinado número de ciclos de choque térmico, nos quais são avaliadas as alterações na resistência mecânica do material [17,71].

As variações dimensionais desuniformes implicam em tensões que provocam trincas nos materiais frágeis, que podem ser originadas de transformação de fases, dilatações ou contrações diferenciais e dilatações anisotrópicas internas dos cristais [12,72]. Essas deformações diferenciais resultantes causam tensões térmicas internas no material, σ_T , principalmente nos materiais cerâmicos. A tensão térmica máxima gerada durante o choque térmico pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\sigma_T = \frac{E\alpha\Delta T}{(1-\nu)} \quad (16)$$

em que E é o módulo elástico do material, α é o coeficiente de dilatação térmica linear, ν é a razão de Poisson e ΔT é a diferença de temperatura provocada pelo aquecimento ou resfriamento do material [71-75].

Quando se faz necessário uma análise mais específica do material analisado, alguns parâmetros, como o número de Biot, podem ser avaliados [17,72,76]. Este parâmetro é adimensional e leva em consideração o coeficiente de transferência de calor da interface meio/corpo, a espessura característica da amostra e a condutividade térmica da mesma, conforme a seguinte equação:

$$\beta = \frac{hL}{k} \quad (17)$$

em que, β é o número de Biot, h é o coeficiente de transferência de calor ($W/m^2 \cdot ^\circ C$), L a espessura característica do corpo analisado, sendo geralmente definida como o volume do sólido dividido pela sua área superficial (m), e k , a condutividade térmica ($W/m \cdot ^\circ C$).

A condutividade térmica é muito importante na determinação da taxa de aquecimento e resfriamento admissíveis e do perfil de temperatura resultante no corpo exposto ao meio. Quando esse fator é grande, a propagação de calor através do material ocorre rapidamente, gerando uma concentração de tensão no interior do mesmo, logo $\beta = \infty$, e a tensão térmica pode ser calculada usando a equação 16. Quando a condutividade térmica é pequena, o interior do material não é significativamente afetado, e as tensões ficam concentradas na

superfície do mesmo. Nesta situação a tensão térmica fica proporcionalmente reduzida por um fator de atenuação térmica, Ψ , que varia entre 0 e 1 ($\beta = \infty$) e pode ser determinado pela equação seguinte [17,72,76,77]:

$$\Psi = 1,5 + \frac{3,25}{\beta} - 0,25 l^{\left(\frac{-16}{\beta}\right)} \quad (18)$$

em que β é o número de Biot.

Então, a tensão térmica para essa condição pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\sigma_t = \frac{\psi E \alpha (T_{sup} - T_{int})}{(1-\nu)} \quad (19)$$

em que σ_t é a tensão de tração normal (MPa), T_{sup} é a temperatura da superfície (°C), T_{int} é a temperatura no centro do corpo (°C), E é o módulo de elasticidade do material (MPa), α é o coeficiente de expansão térmica linear (°C⁻¹), e ν o coeficiente de Poisson.

Sendo assim, o conhecimento das propriedades do meio no qual o choque térmico é realizado, bem como do corpo de prova submetido ao ensaio, é de extrema importância, uma vez que são utilizados na determinação das tensões na superfície.

Na determinação da variação da temperatura crítica para gerar trincas, ΔT_c , que provocará a ruptura do material, pode-se empregar a seguinte equação [17,74,75]:

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E \alpha} \quad (20)$$

em que σ_f é a tensão de ruptura, ν é o coeficiente de Poisson, E o módulo de Young, α o coeficiente de expansão térmica linear.

As equações encontradas na literatura são bastante simplificadas e não levam em consideração outras variáveis, presentes num material sob condições de choque térmico, principalmente em refratários, como densidade e tamanho de trincas pré-existentes. Nesse caso, Hasselman propôs uma equação representativa da situação [71,72], conforme pode ser visto na equação seguinte, mostrando que essa diferença de temperatura é a causadora da instabilidade da trinca e, conseqüentemente, da propagação da mesma:

$$\Delta T_c = \left[\frac{\pi G(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{9(1-2\nu)} \right] [l]^{-\frac{1}{2}} \quad (21)$$

em que G é a energia de fratura, E_0 é o módulo elástico do material sem trinca, ν é o coeficiente de Poisson, α o coeficiente de expansão térmica linear, N é o número de trincas no volume de amostra analisada, e l é o comprimento das trincas que são supostas iguais.

Para estimar a extensão das trincas (l_f) após o dano gerado pelo choque térmico a partir do comprimento inicial das mesmas (l_0), aplica-se a equação seguinte [17]:

$$l_f = \left[\frac{3(1-2\nu)}{8(1-\nu^2)l_0N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

A Equação 22 é válida para materiais em que l_f é muito maior que o l_0 , logo, para os refratários que normalmente apresentam alta densidade de trincas grandes (N e l_0), cuja propagação deve ser de modo quase-estático e que há interação da trinca com a microestrutura do material, deve-se utilizar a energia de fratura (γ_{wof}), pois os cálculos para N e l_0 podem não ser reais.

Um fenômeno importante que se observa quanto à ΔT_c é que para cerâmicas muito frágeis esse parâmetro é muito mais marcante ou nítido que para cerâmicas de comportamento menos frágeis, do tipo concretos por exemplo, quando esses materiais são submetidos a testes de choque térmico em diferentes variações de temperatura. A Figura 18 ilustra essas situações, sendo que em (a), para cerâmicas de alta resistência mecânica, para $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ há uma queda brusca da resistência, mostrando claramente o ΔT_c . Em (b), para as cerâmicas de baixa resistência mecânica, a curva não apresenta esse decréscimo brusco de resistência, logo, não tem ΔT_c específico.

Altos valores de ΔT_c implicam em grande resistência a iniciação da fratura durante o choque térmico [78].

Para prever a resistência ao dano por choque térmico, Hasselman escreveu importantes equações onde foram propostos os parâmetros de Hasselman, que leva em consideração outras propriedades da amostra analisada. Esses parâmetros servem para estudos comparativos dos materiais e são calculados pelas equações seguintes [52-54,71-73,75,79-82].

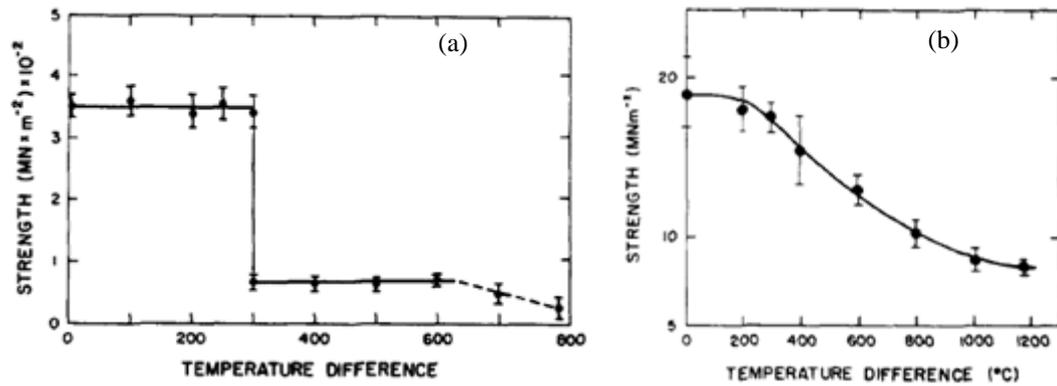


Figura 18 - Dependência da resistência residual com a diferença de temperatura, ΔT , para amostras submetidas a choque térmico: (a) alumina densa e (b) refratário de alumina [78].

$$R = \frac{S_t(1-\nu)}{\alpha E} \quad (23)$$

$$R''' = \frac{GE}{S_t^2(1-\nu)} \quad (24)$$

$$R_{st} = \left[\frac{G}{E\alpha^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

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

Os parâmetros de Hasselman 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. 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 [83-85]. A Figura 19 mostra um gráfico de análise da variação da velocidade do pulso ultra-sônico versus o número de ciclos de choque térmico a 1200°C ($\Delta T = 1980$) de

três cristais representativos de andaluzita [86]. Nessa figura confirma-se esse comportamento de queda no módulo de Young através da análise da velocidade do pulso ultra-sônico para cristais de andaluzita após passarem por choque térmico.

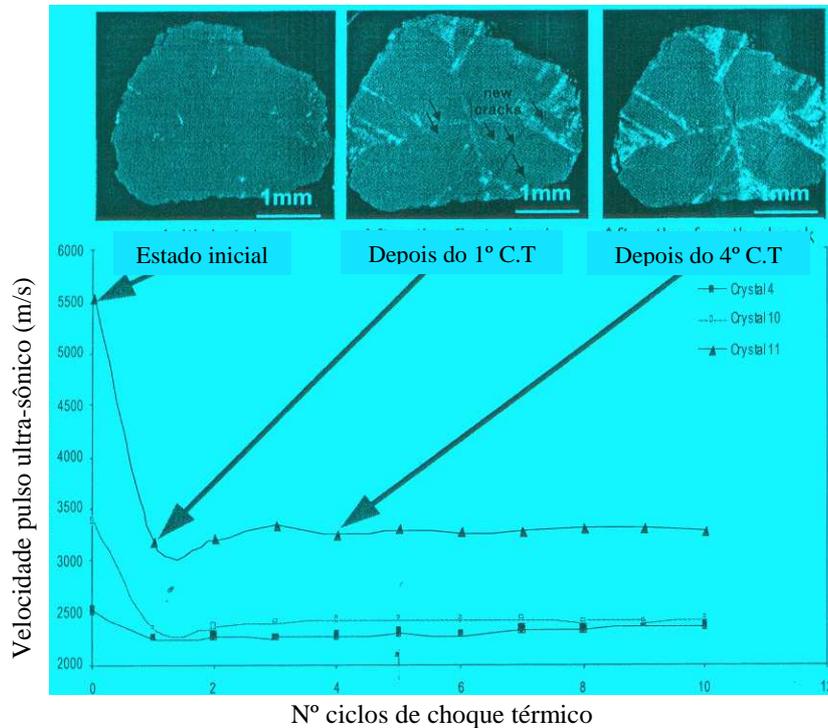


Figura 19 - Variação da velocidade do pulso ultra-sônico versus número de ciclos de choque térmico a 1200°C ($\Delta T = 1980$) de três cristais representativos de andaluzita [86].

A Figura 20 mostra as micrografias com detalhes das trincas geradas pelo primeiro choque térmico no compósito andaluzita-mulita-vidro. Na micrografia (a) pode-se observar o cruzamento de trincas por toda extensão do cristal de andaluzita gerados pelo 1º choque térmico. Em (b) vê-se a mesma região, mas depois de um segundo aquecimento a 1200°C e um segundo choque térmico, em que se observa que as trincas foram curadas depois do aquecimento sendo preenchidas com vidro [86].

A fim de que se possa correlacionar alguns resultados pertinentes a resistência de choque térmico do concreto em estudo com outros refratários, a Tabela 1 mostra algumas propriedades de refratários utilizados em painéis siderúrgicos, inclusive os parâmetros R'''' e R_{st} . As categorias dos tijolos refratários utilizados são MC1 e MC2 que representam o sistema MgO-C, em que MC1 apresenta maior teor de carbono que MC2; AC representa o sistema Al_2O_3 -C; A o sistema Al_2O_3 ; e AMC o sistema Al_2O_3 -MgO-C [79].

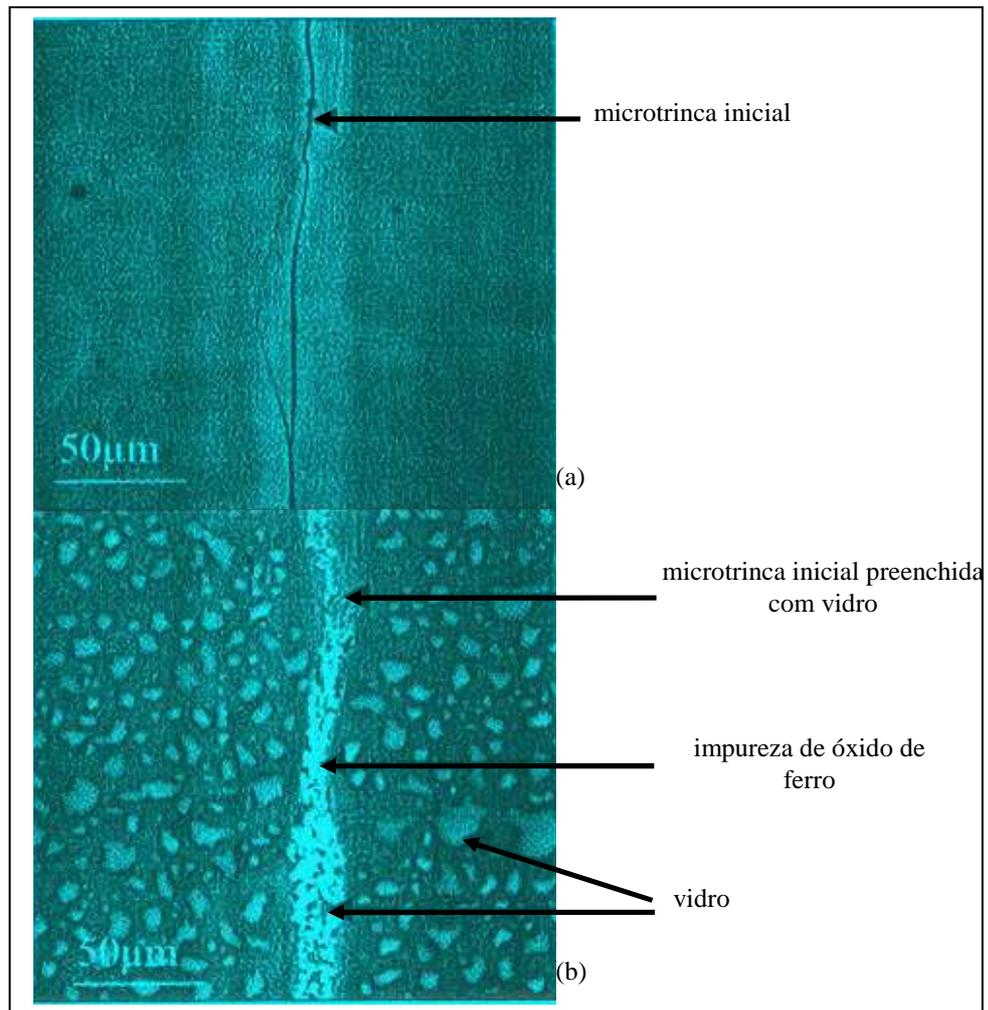


Figura 20 - (a) Cruzamento de trincas pela extensão da fratura do cristal de andaluzita após o 1º choque térmico. (b) Mesma região de (a), mas depois de um segundo aquecimento a 1200°C e um segundo choque térmico, onde se observa que as trincas foram curadas após aquecimento [86].

Tabela 1 – Propriedades gerais dos refratários para panelas siderúrgicas [79].

Tijolo	MC1	MC2	AC	A	AMC
Categoria	MgO-C		Al ₂ O ₃ -C	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -MgO-C
α (°C ⁻¹)	15,0 x 10 ⁻⁶	17,6 x 10 ⁻⁶	9,02 x 10 ⁻⁶	7,70 x 10 ⁻⁶	9,66 x 10 ⁻⁶
E (GPa)	23,5	28,2	25,9	31,3	27,0
σ_f (MPa)	8,4	12,3	14,8	15,3	10,3
γ_{wof} (J/m ⁻²)	10,3	9,8	11,1	7,0	40,5
R'''' (m)	3,9 x 10 ⁻²	2,0 x 10 ⁻²	1,5 x 10 ⁻²	1,1 x 10 ⁻²	1,3 x 10 ⁻²
R _{st} (m ^{1/2} °C)	4,3	3,1	6,9	5,9	4,0

Esses resultados mostraram que a energia total de fratura (γ_{wof}), R'''' e R_{st} indicam, para uma mesma família, a qualidade do material, podendo então otimizar estudos de novos refratários em termos de resistência ao dano por choque térmico [79]. Logo, o cálculo dos parâmetros de Hasselman, servem para auxiliar a previsão da resistência ao dano por choque térmico dos materiais, enquanto que o choque térmico por ciclagem geram resultados mais significativos. Uma das normas utilizadas na realização dos testes de choque térmico é a norma alemã DIN: 51 068 [87].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

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

A Tabela 2 mostra a análise química do concreto em estudo fornecida pela IBAR, que também pode ser verificada no Anexo A, que mostra a folha de dados técnicos para o Andicast.

Tabela 2 - Análise química do Andicast.

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

A Tabela 3 mostra os resultados da análise granulométrica via úmida, indicando a porcentagem retida. Essa análise foi cedida pela IBAR.

Para obtenção das amostras foi. A quantidade de água utilizada foi de 5% m/m, sendo a mesma pré-estabelecida pela IBAR, uma vez que a finalidade foi agregar resultados a seus produtos.

Tabela 3 - Resultado da análise granulométrica via úmida por peneiração, (% retido), cedida pela IBAR.

Malha (Tyler)	Abertura (mm)	Andicast 660
3,5	5,60	0,4
4	4,75	1,6
6	3,36	11,4
8	2,36	16,6
12	1,70	6,4
16	1,00	12,6
28	0,60	8,3
32	0,30	6,2
65	0,212	1,7
100	0,150	2,5
200	0,075	5,3
-200	-0,075	27,0
Total		100

5.2 Metodologia Experimental

5.2.1 - Fluxograma geral do procedimento experimental

Para visualização simplificada das etapas gerais do procedimento experimental, foi elaborado o fluxograma da Figura 21.

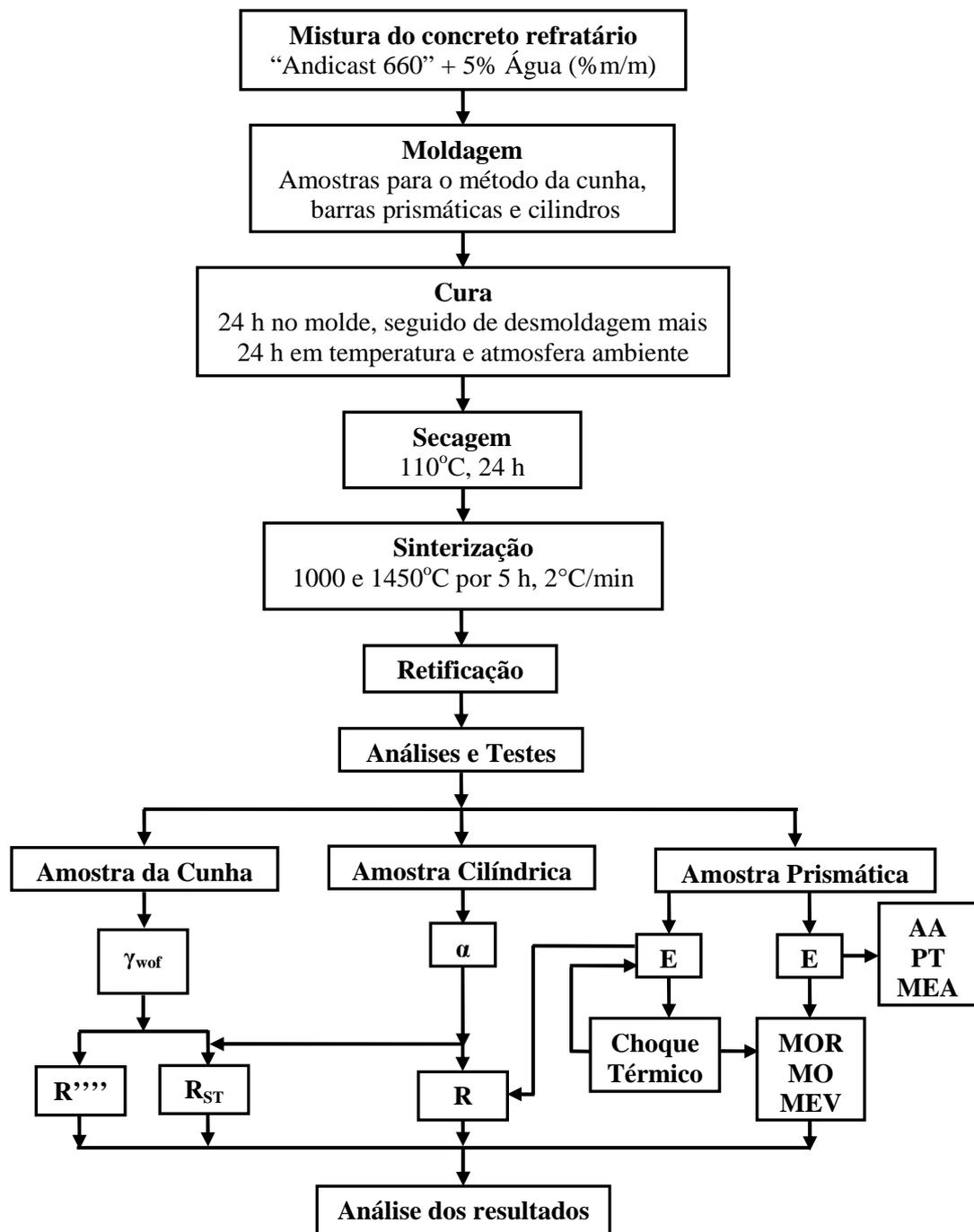


Figura 21 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental, sendo: γ_{wof} a energia total de fratura ($J.m^{-2}$); R, o parâmetro de resistência ao choque térmico ($^{\circ}C$); R''''', o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (m); R_{ST}, o parâmetro de estabilidade da trinca sob choque térmico ($m^{1/2}.^{\circ}C$); α , o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}C^{-1}$); E, os módulos de elasticidade (GPa); AA, a absorção de água; PT, a porosidade total; MEA, a massa específica aparente; MOR, os ensaios de flexão para determinação dos módulos de ruptura (MPa); MO e MEV referem-se, respectivamente, às análises de imagens via microscópio óptico e eletrônico de varredura.

5.2.2 Produção das amostras

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, na qual o mesmo foi homogeneizado a seco por três minutos e a úmido por um minuto a 60 rpm, sendo a quantidade de água pré-estabelecida a 5%, 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.

5.2.2.1 Moldagem

5.2.2.1.1 Barras Prismáticas

As amostras na forma de barras prismáticas foram utilizadas para medidas de módulo elástico, módulo de ruptura, porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e testes de choque térmico.

Em cada moldagem dessas amostras foram obtidas cinco (5) barras com dimensões de 25 mm x 25 mm x 150 mm cada uma. A Figura 22 mostra o molde utilizado na obtenção dessas barras.



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.

5.2.2.1.2 Amostras para o teste de propagação estável de trinca pelo método da cunha

Na moldagem deste tipo de amostra foi adotado o procedimento já descrito anteriormente. O molde específico produz amostras entalhadas e ranhuradas com perfis em “V”. As dimensões das amostras após moldagem foram de 100mm x 100mm x 75 mm.

A Figura 23 mostra o molde utilizado na obtenção das amostras entalhadas e ranhuradas para o teste de propagação estável da trinca pelo método da cunha.



Figura 23 - Fotografia do molde de aço inoxidável utilizado na confecção das amostras para o ensaio da cunha nas análises de energia de fratura.

5.2.2.1.3 Amostras na forma cilíndrica

Para a moldagem dos cilindros para a análise de coeficiente de expansão térmica foi utilizado um molde de PVC cilíndrico com macho central. As amostras obtidas após moldagem apresentaram 50 mm de diâmetro por 50 mm de altura, com furo central de 8 mm.

A Figura 24 mostra a fotografia do molde cilíndrico em PVC com um lápis escolar no centro, como macho, para gerar o furo central na amostra.



Figura 24 - Fotografia do molde para confecção das amostras cilíndricas utilizadas nas análises de coeficiente de expansão térmica linear.

5.2.2.2 Cura

Após moldagem todas as amostras permaneceram, em temperatura ambiente, nos moldes por 24 horas e, após desmoldadas mais 24 horas, totalizando 48 horas de cura em atmosfera ambiente do laboratório.

5.2.2.3 Secagem

Os corpos de prova foram secos por 24 horas a 110°C em estufa de laboratório.

5.2.2.4 Sinterização

Os corpos de prova foram sinterizados em duas temperaturas distintas: 1000°C e 1450°C por 5 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento do forno de 2°C por minuto. Essas temperaturas foram escolhidas, após análise conjunta com a IBAR, por estarem abaixo e acima da temperatura de multização desse concreto. Com a evolução do trabalho, foi observado que seria interessante analisar algumas propriedades nas temperaturas intermediárias de sinterização (1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C) a fim de se obter um melhor conhecimento do comportamento do material. Esse concreto pode ser usado em uma faixa bastante ampla de temperatura, por isso pode ser aplicado em indústrias petroquímica, de vidro, de cal e na siderúrgica, logo, o interesse em analisar várias temperaturas.

5.2.2.5 Retificação

As amostras, após sinterização, tiveram a superfície livre de moldagem retificadas, a fim de que as mesmas tivessem um perfeito alinhamento na placa acoplada à MTS e no equipamento de medida de módulo elástico.

5.2.3 Avaliação das Propriedades dos Concretos Sinterizados

5.2.3.1 Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente

As análises de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente foram realizadas segundo a NBR 220 (Dez/80) para material refratário.

Para este ensaio foram preparadas cinco (5) amostras a partir das amostras utilizadas no ensaio de flexão. As equações seguintes permitem determinar os resultados de volume aparente, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente:

$$VA = \frac{M_u - M_i}{M_{e\text{ água}}} \quad (\text{cm}^3) \quad (26)$$

$$MEA = \frac{M_s}{V_a} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (27)$$

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\%) \quad (28)$$

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_{e\text{ água}} \times V_a} \times 100 \quad (\%) \quad (29)$$

em que VA é o volume aparente; MEA a massa específica aparente; AA é a absorção de água; PA a porosidade aparente; Mu a massa úmida; Ms a massa seca; $M_{e\text{ água}}$ a massa específica da água, e M_i a massa imersa.

5.2.3.2 Energia de Fratura

Os testes de propagação estável de trinca pelo método da cunha foram realizados em seis amostras sinterizadas a 1000°C e seis a 1450°C, utilizando uma Máquina de Ensaio Universal, MTS, instalada no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena. Com os dados obtidos foram elaboradas curvas carga-deslocamento, as quais são utilizadas no cálculo do trabalho de fratura para posterior cálculo da energia de fratura.

A Figura 25 apresenta a amostra moldada, ranhurada e entalhada “in situ” (a), a amostra com dispositivo da cunha montado, pronta para ser submetida ao teste de propagação estável de trinca (b), e detalhes da montagem para execução dos testes (c).

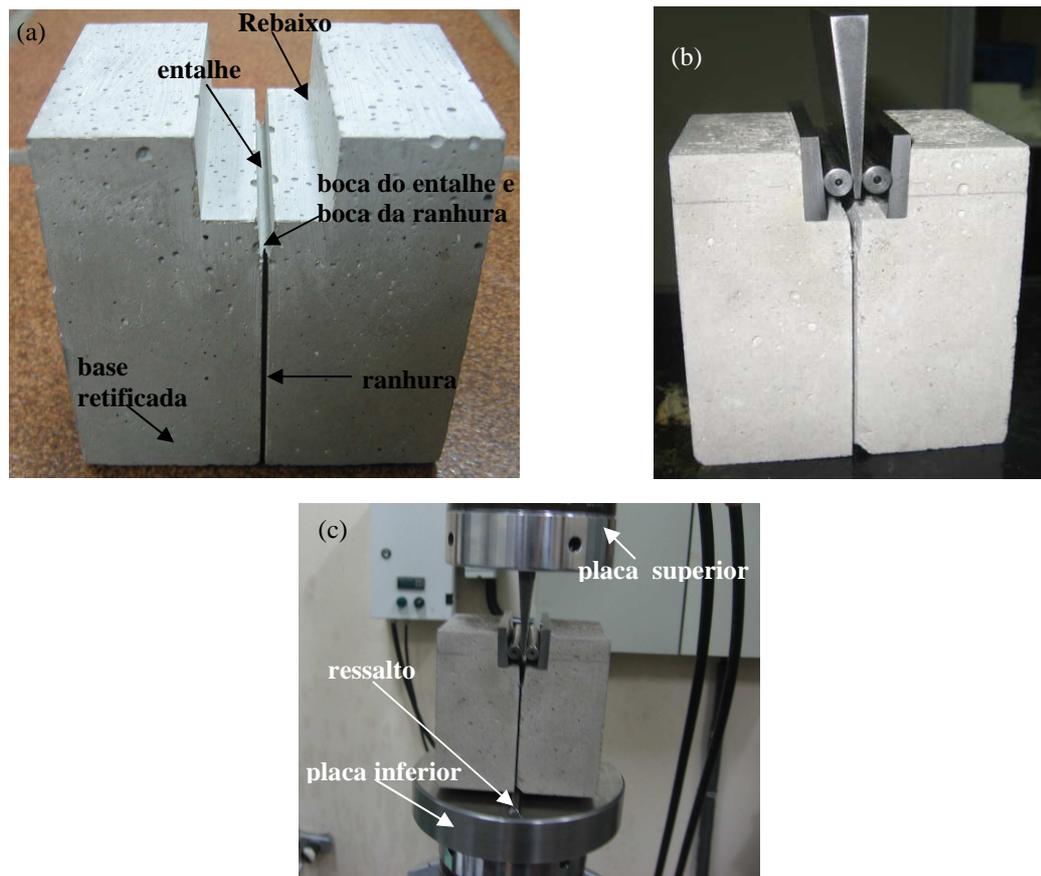


Figura 25 - Amostra moldada, ranhurada e entalhada in situ (a), amostra com dispositivo da cunha montado (b), e, detalhes da montagem para execução dos testes (c).

5.2.3.3 Módulo de Young

Para medidas de módulo de Young foi utilizado um equipamento automático baseado no método da ressonância de barras. Essa técnica consiste na aplicação de vibração mecânica na amostra através de um transdutor piezelétrico. A vibração é detectada pelo outro transdutor e transformada em sinal elétrico, transmitida para o programa computacional que registra os picos de ressonância, e de modo iterativo calcula o módulo elástico e de cisalhamento, assim como o coeficiente de Poisson [38,39,42]. O sistema utilizado foi da ATCP, modelo ME-C1198-91, obedecendo à norma ASTM C1198-91[39] e a faixa de frequência adotada na varredura foi de 1 a 32 kHz.

As medidas foram realizadas nas amostras do refratário sinterizadas a 1000°C e 1450°C, mas também serão realizadas após os testes de choque térmico. Os resultados, na

forma de módulos elásticos retidos serviram de base para comparação e discussão dos resultados dos parâmetros R , R'' e R_{st} .

A Figura 26 mostra o equipamento de ressonância de barras para medidas dos módulos elásticos.

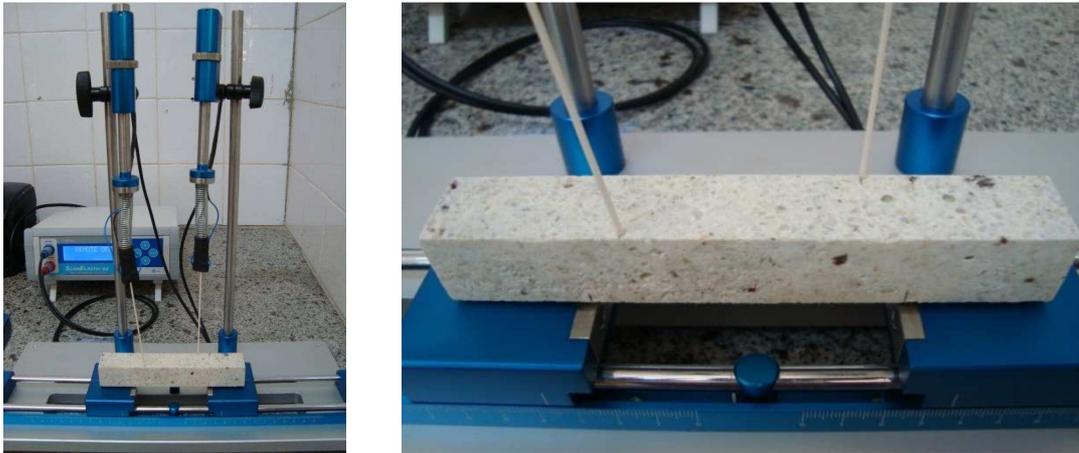


Figura 26 - Fotografias do equipamento utilizado para medidas de módulos elásticos.

Foram realizadas medidas do módulo de Young pela técnica do pulso ultra-sônico em um lote de amostras de cada temperatura de sinterização (1000 e 1450°C), a fim de confirmar os resultados obtidos. O equipamento utilizado foi o Ultrapulse-M/N C-8901-S/N 30335 da James ND Instruments Inc. pertencente à IBAR.

5.2.3.4 Resistência à Flexão em 3 pontos

Após realização das medidas dos módulos de elásticos, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma C133-94 da ASTM [45].

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. O diâmetro dos roletes foi de 5mm, e a distância entre eles de 125 mm.

5.2.3.5 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

As amostras foram preparadas e enviadas para o laboratório do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Essas medidas foram realizadas em um equipamento para medida de refratariedade-sob-carga (RUL/CIC 421, NETZSCH), com tensão de compressão aplicada de 0,02 MPa, com taxa de aquecimento de 5°C/min até as temperaturas de sinterização das amostras do refratário: 1000 e 1450°C, segundo a norma ISO 1893 utilizada para as análises de expansão térmica.

5.2.3.6 - Resistência ao Choque Térmico

A resistência ao dano por choque térmico dos refratários foi determinada experimentalmente por teste de resfriamento rápido em água. Primeiramente, estes testes foram realizados em diferentes temperaturas, no qual as amostras sinterizadas, cinco para cada condição, foram aquecidas nas temperaturas de 75°C, 125°C, 225°C, 475°C, 675°C, 825°C, 875°C, 925°C, 1025°C e 1125°C e submetidas ao resfriamento rápido, em água corrente a 25°C. Após choque térmico, as amostras foram secas a 110°C por 24 horas para medidas posteriores de módulos elásticos e de ruptura, dentre outras análises. Os resultados se encontram na forma de gráficos de módulos de Young e ruptura retidos.

Também foi determinada a resistência ao dano por choque térmico via ciclagem com resfriamento rápido em água, segundo a norma alemã DIN: 51 068 [87], com alteração na temperatura do teste de 950 para 1000°C, conforme é realizado pela IBAR. Para esse teste foi moldado mais uma batelada de amostras para que fossem obtidas cinco amostras de cada temperatura de sinterização.

Segundo a referida norma, os corpos de prova devem ser transferidos para o forno já aquecido a 1000°C, no qual devem permanecer por 20 minutos. Após esse tempo, as amostras devem ser imediatamente imergidas em um reservatório com água corrente permanecendo cinco minutos no mesmo, sendo seguido por secagem a 110°C até massa constante. Estando devidamente resfriadas, as amostras foram submetidas a medidas de módulo elástico. Após esse procedimento as amostras passam por novo choque térmico, seguindo o mesmo procedimento, isto é, ciclagem de choque térmico até que o corpo de prova se rompa ou atinja 30 ciclos.

5.2.3.7 Cálculo dos Parâmetros R , R'''' e R_{ST}

Os parâmetros R , R'''' e R_{ST} foram calculadas a partir dos resultados das análises energia de fratura, de módulo elástico e de ruptura, de coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de Poisson. As equações 23, 24 e 25, formuladas por Hasselman, foram utilizadas para calcular os parâmetros de resistência ao choque térmico, de resistência ao dano por choque térmico e de estabilidade de trinca.

5.2.3.8 Preparo de amostras para análise de fases cristalinas e de microestrutura

Para análise das fases presentes nas amostras, na forma de pó, foi utilizado um difratometro de raios X Siemens, utilizando a radiação $Cu-K\alpha$, com intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,03°/min.

Para análise de microestrutura em microscópio eletrônico de varredura, MEV (LEO, modelo 1450 VP), as amostras foram cortadas e embutidas a frio em resina epóxi. Após embutimento, as amostras foram lixadas e polidas com suspensão de diamante de até 1 μ m, quando então tiveram a superfície recoberta com película de ouro para análises. Essas análises foram realizadas no modo elétrons secundários e também, no modo retroespalhados, além das análises quantitativas por dispersão de energia (EDS).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise de microestrutura e de fases cristalinas

Neste item são mostrados resultados de análises microestruturais do concreto Andicast sinterizado em diferentes temperaturas, bem como a análise de fases cristalinas para cada temperatura. São mostrados também, micrografias do agregado de andaluzita tratado a 1000°C e 1450°C e da superfície de fratura do concreto somente seco a 110°C.

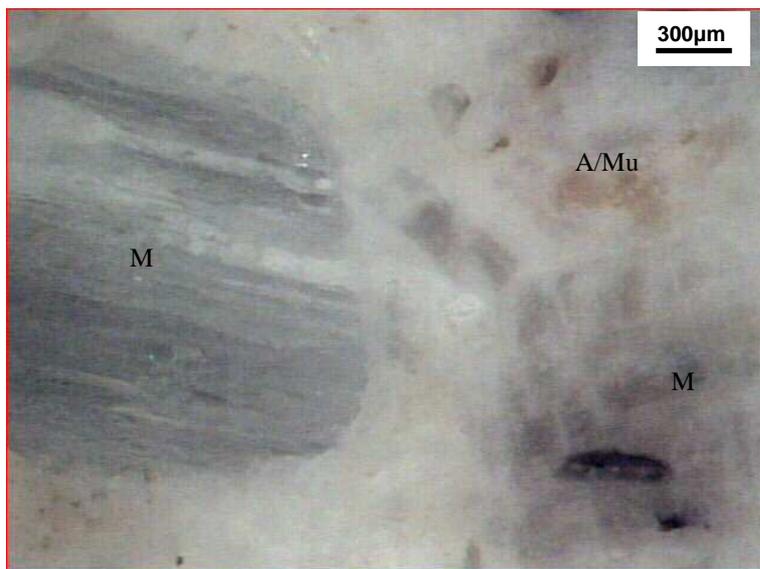
A Figura 27 mostra a superfície lixada e polida do concreto Andicast sinterizado a 1000°C (a), e a 1450°C (b), obtida em microscópio óptico com filtro de luz polarizada. Nota-se uma nítida mudança de microestrutura com o aumento da temperatura de sinterização, o que acarreta na multização da andaluzita, uma vez que um vidrado parece cobrir a superfície da amostra. Em (a) observa-se os agregados de andaluzita (A), os agregados de mulita inicial (M), e a matriz (Ma). Em (b), vê-se os agregados iniciais de mulita (M), a região de transformação da andaluzita e mulita (A/Mu), em destaque pela coloração ferrugem, conferida pela presença do Fe_2O_3 .

A Figura 28 mostra a micrografia de um agregado de andaluzita contido no Andicast, em que são observadas as trincas iniciais e as impurezas contidas nesse agregado (a), e em (b) ampliação da região delimitada pelo retângulo em (a) destacando a impureza.

A Figura 29 mostra a micrografia de um agregado de andaluzita contido no Andicast, após sinterização a 1450°C, mostrando as trincas iniciais preenchidas com vidro, e as impurezas presentes no mesmo, bem como a presença de poros (a), e (b) ampliação da região central de (a).

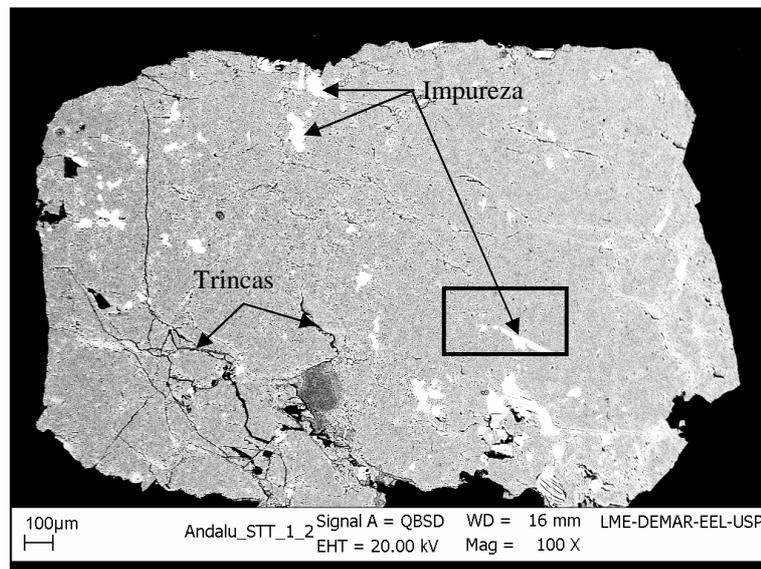


(a)

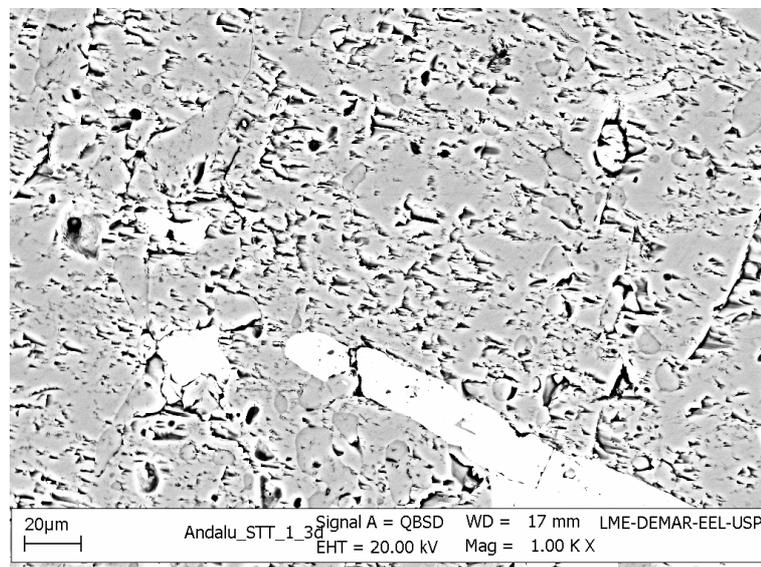


(b)

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, em que (A) é andaluzita, (M) é mulita, e (Ma) é matriz.

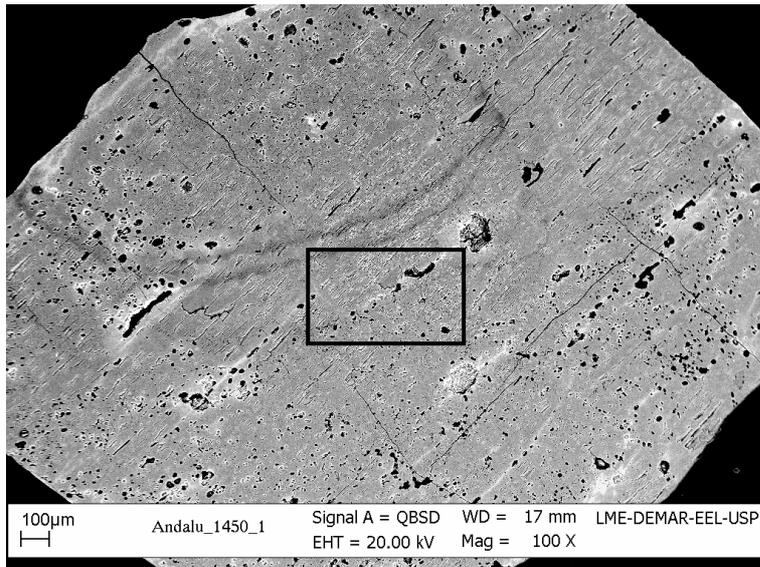


(a)

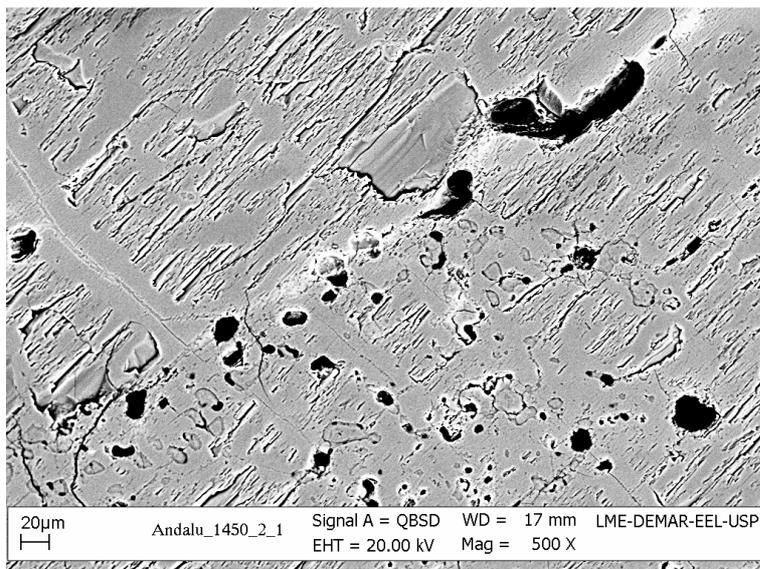


(b)

Figura 28 – Micrografias, obtidas em MEV no modo elétrons retroespalhados, de um agregado natural de andaluzita contido no Andicast: (a) trincas iniciais e as impurezas do agregado; (b) ampliação da região delimitada em (a).



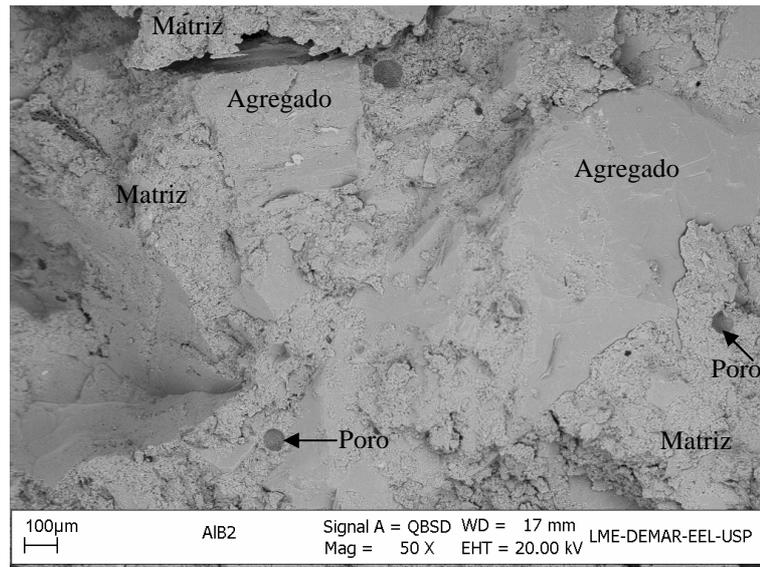
(a)



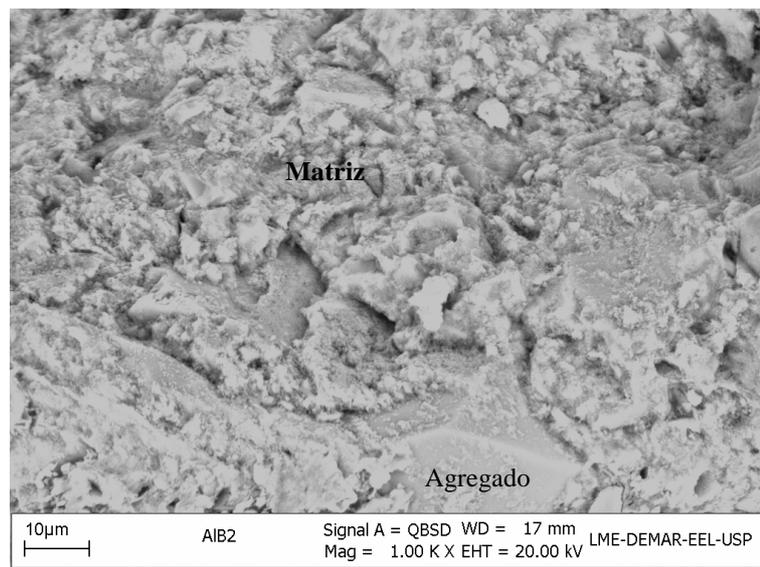
(b)

Figura 29 – Micrografias, obtidas em MEV no modo elétrons retroespalhados, de um agregado de andaluzita contido no Andicast, após sinterização a 1450°C, mostrando as trincas iniciais e as impurezas no mesmo (a), e (b) ampliação da região demarcada em (a) para melhor visualização da estrutura.

A Figura 30 mostra a micrografia da superfície de fratura de uma amostra do concreto refratário Andicast, seca a 110°C, após ensaio de flexão em três pontos (a), com ampliação da região da matriz em (b). Nesta figura, observa-se os poros arredondados gerados na moldagem das amostras, bem como o arrancamento de agregados da matriz.



(a)



(b)

Figura 30 – Micrografia, obtida em MEV no modo elétrons retroespalhados, 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).

Na Figura 31 são mostradas 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). Em (a) observa-se a região de interface matriz-agregado do concreto sinterizado 1000°C, e em (b), uma ampliação da região da matriz. Em (c) nota-se o surgimento de agulhas na superfície do agregado do concreto sinterizado a 1450°C. Em (d) têm-se uma ampliação da região da matriz, em que se pode observar uma quantidade expressiva de agulhas de mulita. Essas agulhas de mulita foram formadas durante o processo de

multitização da andaluzita, indicando a possibilidade da ocorrência da dissolução da mesma, e a precipitação da mulita na forma de agulhas envolvidas pela fase que era líquida durante o processo de sinterização.

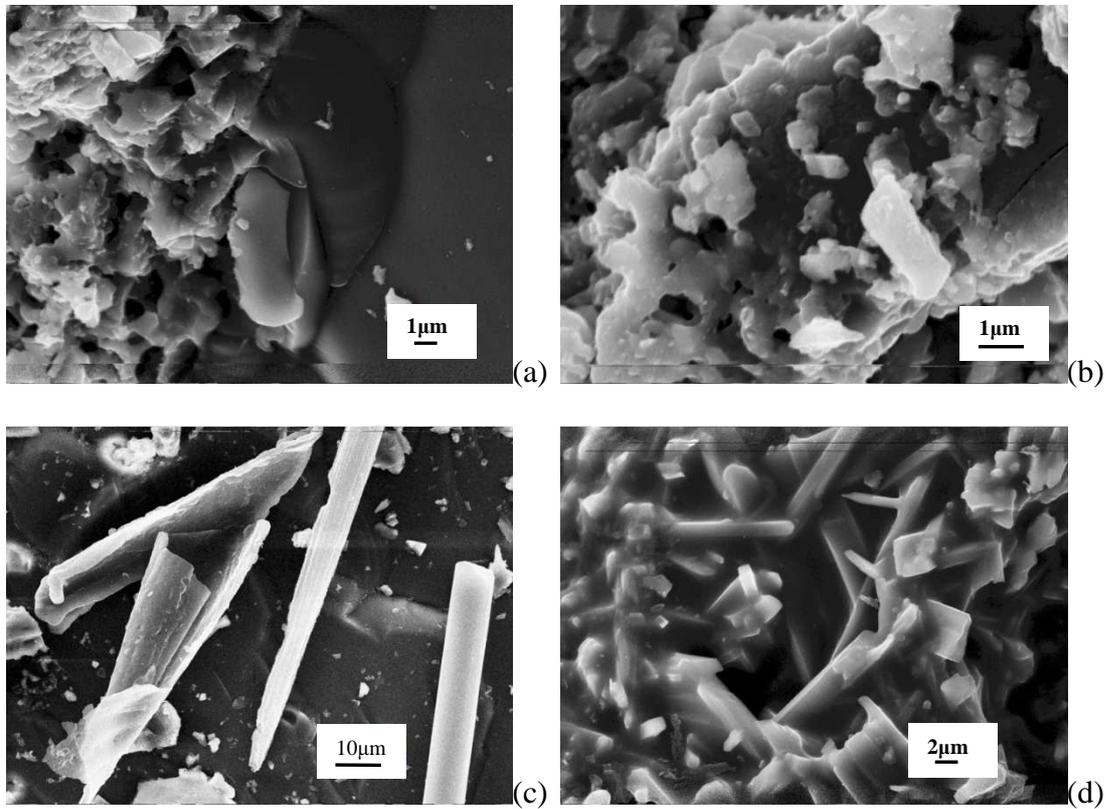
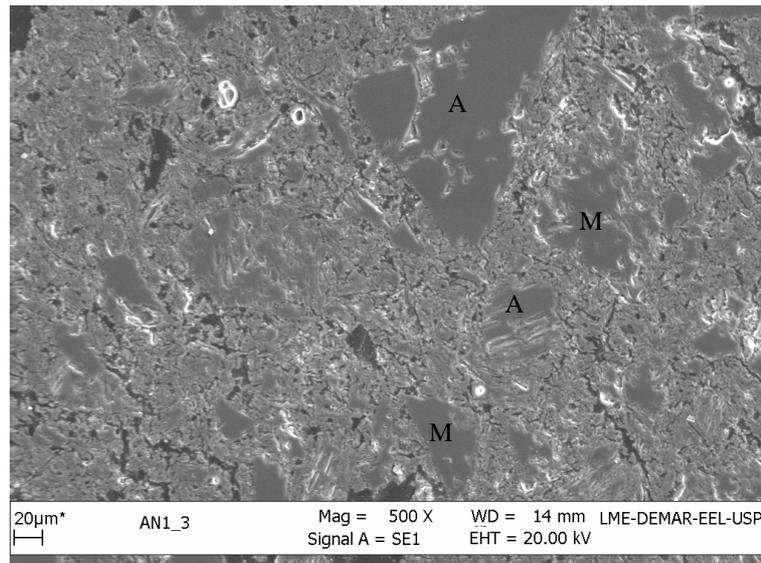


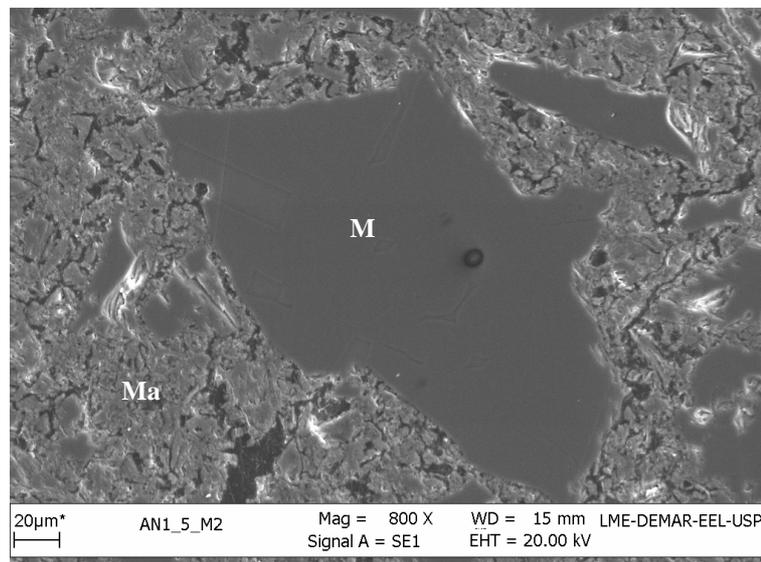
Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV, no modo elétrons espalhados, da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1000°C (a,b), e a 1450°C (c,d).

As Figuras 32 e 33 mostram, respectivamente, as micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários e retroespalhados, da superfície polida, das amostras sinterizadas a 1000°C e a 1450°C, com diferentes ampliações.

Na Figura 32 (a), destacam-se os agregados de andaluzita e os agregados de mulita, enquanto que em (b), com uma maior ampliação, destaca-se a matriz e o agregado de mulita inicial. As composições foram verificadas com análises composicionais por EDS. Observa-se, pelo menos nestas ampliações, uma perfeita ligação entre a matriz e os agregados, indicando que ambos possuem coeficientes de expansão térmica parecidos, pois caso contrário, próximo à interface, a matriz ou o agregado estariam trincados.



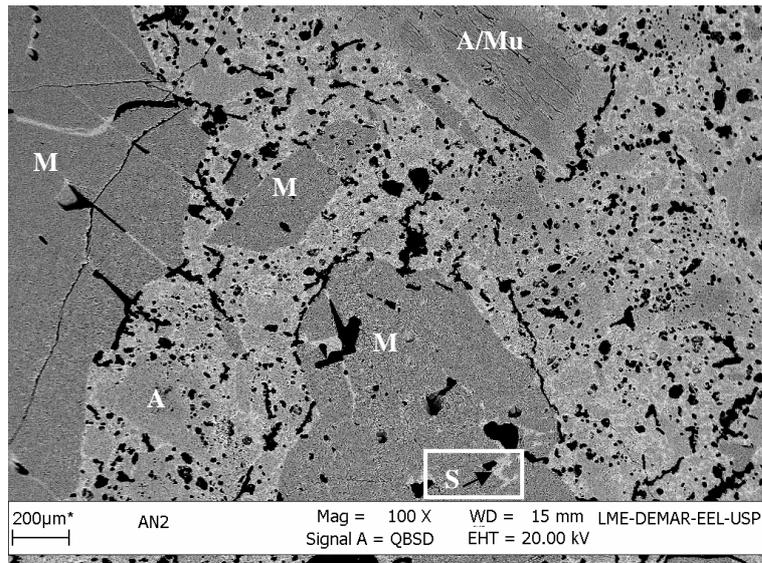
(a)



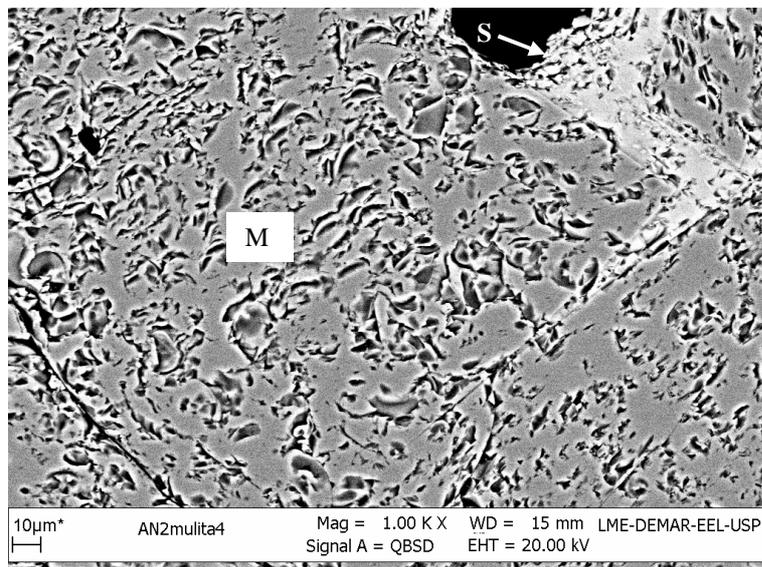
(b)

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.

Na Figura 33, pode-se observar os agregados de andaluzita, A, os agregados de mulita, M, a andaluzita parcialmente convertida em mulita, A/Mu, e a sílica S. A região delimitada na micrografia (a) apresenta-se ampliada em (b), destacando a mulitização da andaluzita com preenchimento de sílica. Este fenômeno pode ser verificado também na literatura [28, 31].



(a)



(b)

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).

Observando as Figuras 32 e 33, percebe-se uma mudança significativa de estrutura dos dois materiais. A maior diferença é relativa à formação de mulita e do quartzo proveniente da decomposição térmica da andaluzita. Também verifica-se que a matriz do concreto sinterizado a 1000°C apresenta poros provenientes da conformação do concreto.

Para avaliar melhor o comportamento do concreto Andicast em função da temperatura, amostras foram tratadas, por cinco horas, em diferentes temperaturas: 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1450°C e a 1500°C. Nas figuras de 34 a 39 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X e as micrografias, obtidas em MEV, com a

mesma ampliação, das amostras de concreto sinterizadas a 1000°C (Figura 34), 1200°C (Fig. 34), 1300°C (Fig. 35), 1400°C (Fig. 36), 1450°C (Fig. 37) e a 1500°C (Fig. 38).

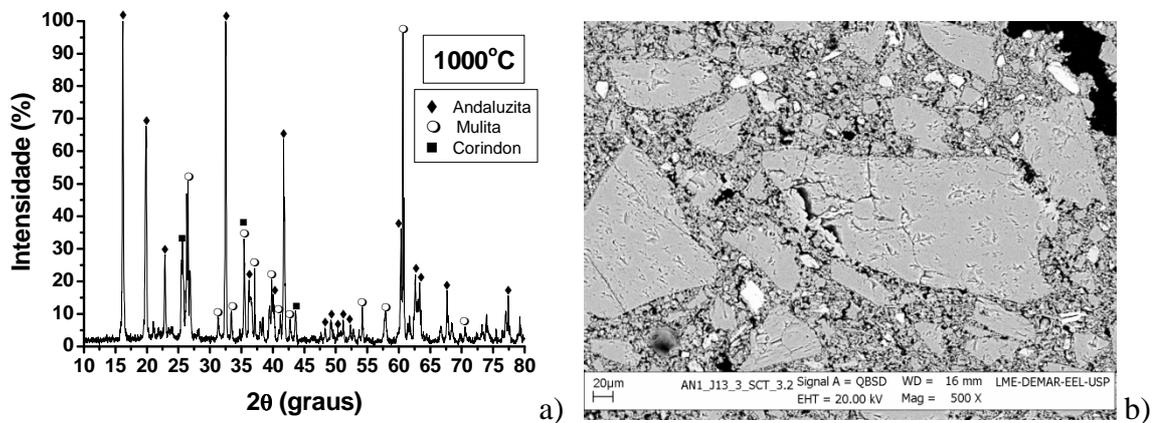


Figura 34 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de Andicast sinterizada a 1000°C por cinco horas.

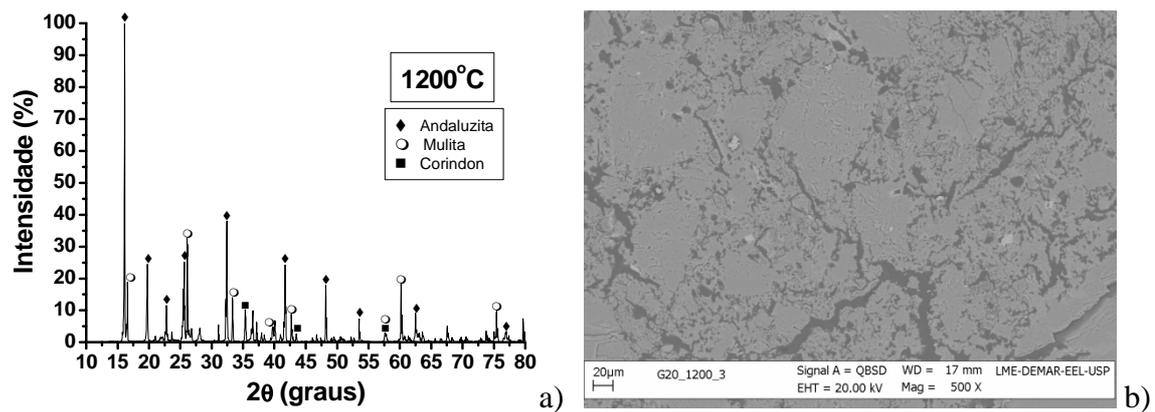


Figura 35 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1200°C por cinco horas.

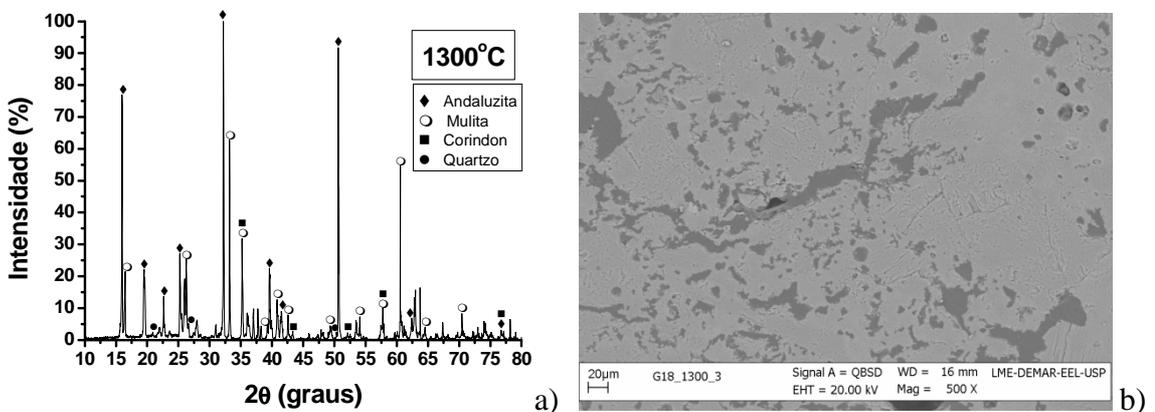


Figura 36 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1300°C por cinco horas.

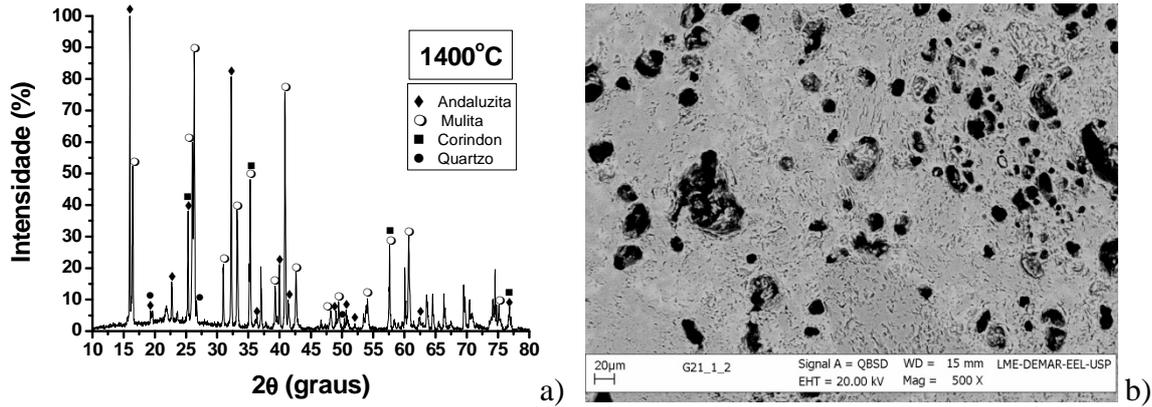


Figura 37 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1400°C por cinco horas.

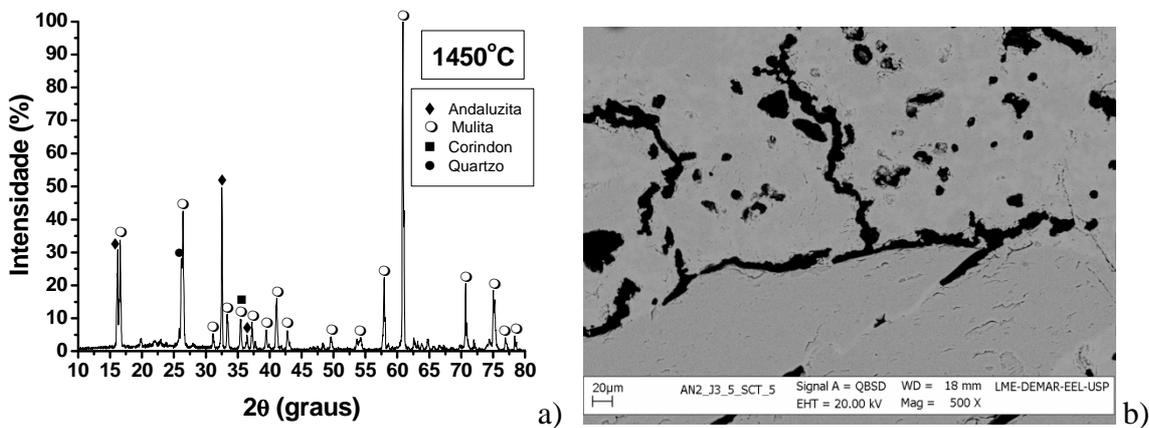


Figura 38 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1450°C por cinco horas.

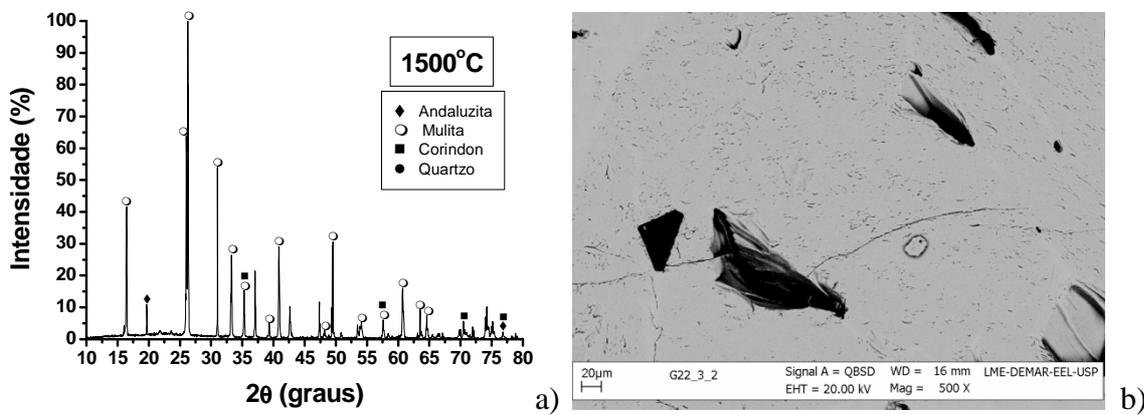


Figura 39 - Difratoograma de raios X (a), e micrografia, obtida em MEV (b), da amostra de concreto sinterizada a 1500°C por cinco horas.

Pela análise dos difratogramas é possível afirmar que ocorreu transformação de fase com o aumento da temperatura de sinterização do concreto. A andaluzita, de acordo com a literatura [21,24-26], 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 1500°C pouquíssimos picos de andaluzita foram encontrados, mostrando que nem toda a andaluzita foi convertida em mulita, mas que houve uma grande conversão. 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 em todas as temperaturas, mas em maior porcentagem a 1000°C, uma vez que a sílica formada na mulitização da andaluzita pode reagir com a alumina presente no concreto e formar mulita secundária. Foi possível observar também o surgimento de quartzo no material sinterizado a partir de 1300°C, confirmando a transformação da andaluzita.

Após análise comparativa das micrografias, uma vez que apresentam a mesma ampliação, nota-se que o aumento da temperatura de sinterização provocou mudanças na microestrutura. Na micrografia da amostra sinterizada a 1000°C foi possível observar os agregados, a matriz e determinada porosidade, enquanto que na sinterizada a 1200°C, essa observação não é tão nítida, uma vez que uma nova fase parece surgir, devido aos veios observados. A partir de 1300°C, fica ainda mais difícil visualizar as fases do concreto, pois essa segunda fase formada se intensifica, evidenciando os veios de sílica formados durante a mulitização da andaluzita.

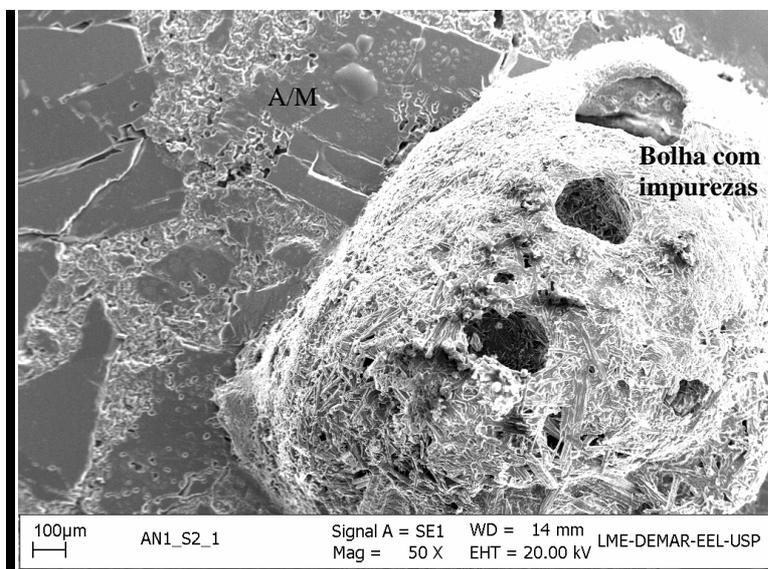
Na tentativa de revelar grãos nas amostras de concreto sinterizado a 1450°C, devido à formação desse vidro, uma amostra de concreto Andicast sinterizado a 1000°C foi lixada e polida para posterior tratamento térmico a 1450°C. Após o tratamento térmico a 1450°C, a amostra foi observada em lupa estereoscópica e MEV, conforme pode ser visto na Figura 40.

A Figura 40 (a) mostra a imagem obtida em lupa estereoscópica dessa amostra de Andicast sinterizada a 1000°C, polida e tratada a 1450°C, em que, conforme previsto na literatura, observa-se que no ponto onde se encontram as impurezas de álcalis e ferro são gerados pontos localizados de fusão, podendo ocorrer em uma temperatura inferior à temperatura de mulitização da andaluzita. 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, e 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 [24-26,28,30]. A Figura 40 (b) mostra a micrografia obtida em MEV no modo elétrons secundários, com destaque para a região em torno da bolha de impureza mostrada na Figura 40 (a), em que é verificado por análise em EDS a presença de impurezas de cálcio e ferro na região da bolha.



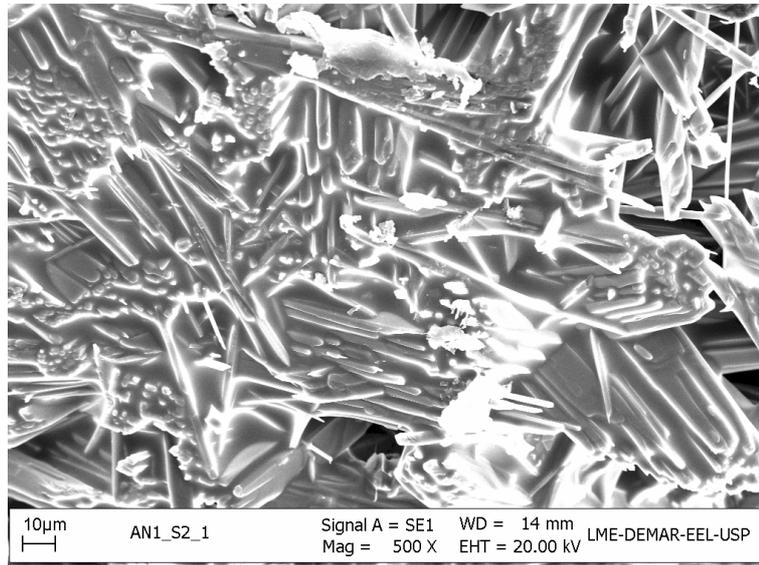
(a)



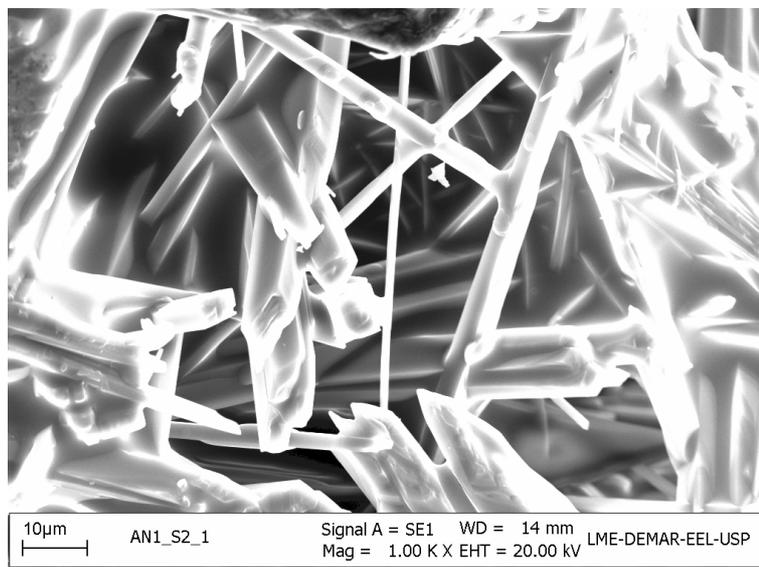
(b)

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).

As Figuras 41 (a) e 41 (b) mostram ampliações da bolha com impureza da Figura 40, em que são identificadas agulhas de mulita formada a partir da andaluzita, bem como a presença de sílica envolvendo essas agulhas.



(a)

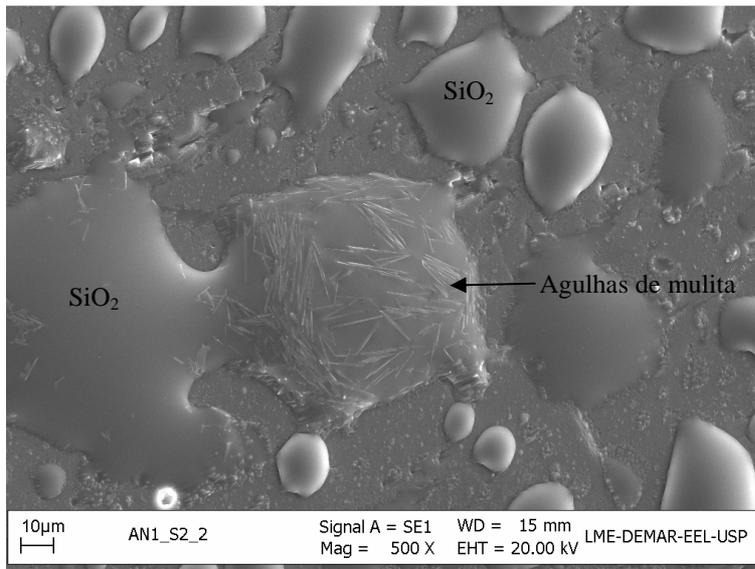


(b)

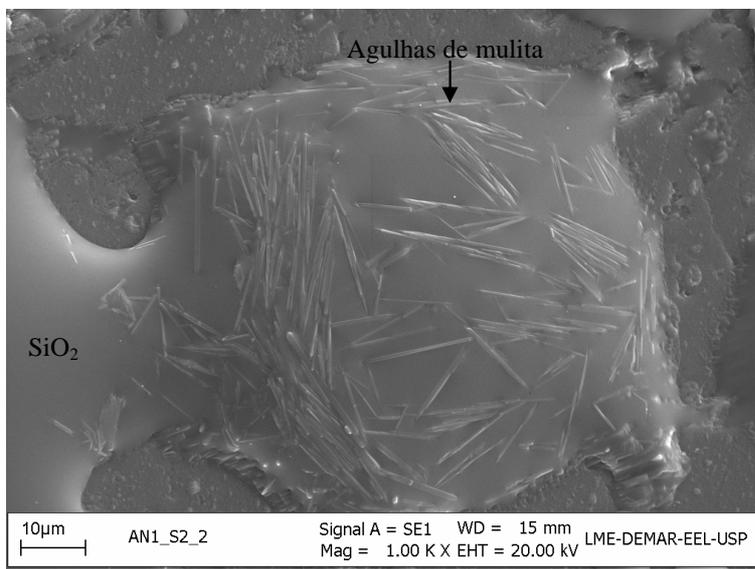
Figura 41 - Micrografias obtidas em MEV, no modo elétrons secundários, em que (a) e (b) mostram ampliações da bolha de impureza da Figura 40, em que são identificadas agulhas de mulita formada a partir da andaluzita, bem como a presença de sílica envolvendo essas agulhas.

Na Figura 42(a), destaca-se outra região dessa mesma amostra de Andicast polida e tratada a 1450°C, mostrando a formação das ilhas de SiO₂ [31], que aflora do interior da amostra para a superfície da mesma. É importante frisar que esse comportamento só foi

visualizado em amostras lixadas e polidas com posterior tratamento térmico, pois para superfícies, como simplesmente moldadas, os defeitos superficiais são muito maiores que essas ilhas, são sendo, entretanto, visíveis. Também é possível observar a formação de agulhas de mulita no interior dessas ilhas. A Figura 42 (b) mostra a ampliação das ilhas de sílica.



(a)



(b)

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).

A Figura 43 mostra a ampliação da região da matriz da amostra polida de concreto sinterizado a 1000°C seguido de tratamento térmico a 1450°C. Por análises de EDS são confirmados teores de cálcio (Ca^{2+}) na matriz, além de uma maior percentagem de sílica nessa matriz que a sinterizada a 1000°C. Percebe-se também uma completa sinterização da matriz a 1450°C, apresentando certa porosidade.

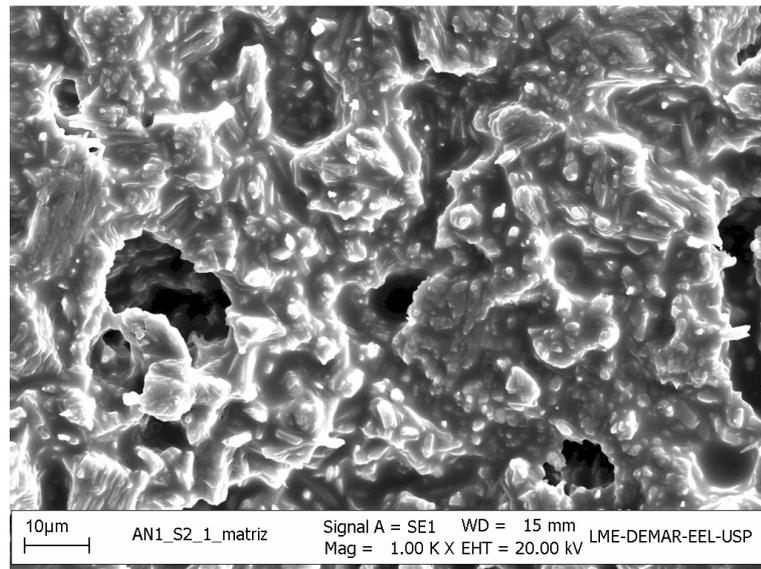


Figura 43 - Ampliação da região da matriz da amostra de Andicast após tratamento térmico a 1450°C.

Pelas análises de microestrutura mostradas, observa-se que a temperatura de sinterização interfere no comportamento de um mesmo material quando tratado nas temperaturas de 1000°C e 1450°C, principalmente quando este contém em sua formulação original, matérias-primas que reagem durante o processo de sinterização. Nesse caso específico, as micrografias mostraram o quão diferente é uma estrutura da outra devido a multização da andaluzita durante o aquecimento, na faixa de temperatura estudada.

6.2 Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente

A Tabela 4 mostra os resultados de absorção de água (%), de porosidade aparente (%) e de massa específica aparente (g/cm^3), das amostras sinterizadas a 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1450°C e 1500°C, obtidos segundo a NBR 220 (Dez. 80).

As amostras sinterizadas a 1000°C, 1200°C e 1300°C não apresentaram variação significativa nas propriedades analisadas. Em 1400°C já foi possível observar uma diminuição na absorção de água, logo, menor porosidade aberta, tendo o mesmo comportamento as amostras sinterizadas a 1450°C. As amostras sinterizadas a 1500°C apresentaram um discreto decréscimo na absorção e na porosidade em relação às sinterizadas a 1450°C. Quanto à massa específica aparente pode-se dizer que não houve significativa variação dessa propriedade com a temperatura de sinterização, e que os resultados obtidos condizem aos resultados fornecidos na ficha técnica da IBAR (Anexo A).

Tabela 4 - Resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de Sinterização (°C)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Massa Específica Aparente (g/cm³)
1000	4,6 ± 0,4	12 ± 1	2,65 ± 0,01
1200	4,5 ± 0,2	11,6 ± 0,6	2,61 ± 0,08
1300	4,6 ± 0,3	12,1 ± 0,7	2,62 ± 0,01
1400	3,0 ± 0,2	7,9 ± 0,4	2,65 ± 0,01
1450	3,0 ± 0,4	8 ± 1	2,62 ± 0,01
1500	2,4 ± 0,2	6,2 ± 0,5	2,64 ± 0,01

Por analogia entre as micrografias e os resultados de porosidade, das amostras sinterizadas a 1000°C e das sinterizadas a 1450°C, pode-se dizer que a fase líquida gerada na multização da andaluzita a 1450°C fechou parte dos poros abertos interconectados, diminuindo a porosidade aparente desse concreto, que ainda assim apresenta poros, conforme pôde ser verificado nas micrografias.

6.3 Resultados de Módulo de Young e de Módulo de Ruptura

A seguir serão mostrados os resultados das medidas de módulo de Young, E, medidos por ressonância mecânica de barras e do módulo de ruptura, MOR, obtidos por ensaios de flexão em três pontos. A Tabela 5 mostra esses resultados para amostras tratadas termicamente a 110°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1450°C e 1500°C

O aumento da temperatura de tratamento térmico ocasionou um ganho na rigidez e resistência mecânica desse concreto a temperatura ambiente, conforme já era previsto na literatura [9-13], porém deve-se destacar que mudança efetiva da microestrutura ocorre entre 1300-1400°C, isto é na transformação da andaluzita em mulita, por isso a importância do conhecimento das propriedades do material desde temperaturas próximas à conformação até a temperatura de trabalho.

Tabela 5 - Resultados dos módulos de Young e de ruptura para amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	E (GPa)	MOR (MPa)
110	11,3 ± 0,6	8,3 ± 0,9
1000	35,9 ± 1,4	10,1 ± 1,3
1200	38,4 ± 1,6	10,8 ± 0,1
1300	39,5 ± 0,9	10,7 ± 0,1
1400	48,5 ± 1,6	12,9 ± 0,4
1450	55,4 ± 1,8	13,7 ± 1
1500	63,3 ± 3,5	14,1 ± 0,7

Obviamente, esses resultados mostraram que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a microestrutura do refratário muda no sentido de melhorar essas propriedades médias (Tabela 5). As mudanças microestruturais foram apresentadas nas Figuras 36 a 39.

A fim de que se fosse confirmada a confiabilidade das medidas de módulo de Young por ressonância de barras [41-43], uma vez que o equipamento utilizado era novo, apesar de a técnica já ser conhecida e normalizada, também foram realizadas medidas de módulo de Young pela técnica do pulso ultra-sônico, em dois lotes, com cinco amostras cada um, sinterizados a 1000°C e 1450°C. A Tabela 6 mostra esses resultados, em que E_{RB} refere-se ao resultado por ressonância de barras e E_{US} por pulso ultra-sônico. Esses resultados mostraram coerência nas duas metodologias adotadas.

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.

Temperatura de Sinterização (°C)	E_{RB} (GPa)	E_{US} (GPa)
1000	36 ± 3	37 ± 2
1450	61 ± 2	58 ± 3

6.4 Energia de Fratura

A curva carga-deslocamento, mostrada na Figura 44, é típica para o teste de propagação estável da trinca. As curvas desse tipo podem ser divididas em duas regiões: a região A, que representa a zona de comportamento elástico do material, e a região B, que representa o crescimento e a propagação estável da trinca. A razão B/A corresponde ao trabalho relativo de propagação da trinca [63]. Esta relação considera todo o trabalho na propagação da trinca (incluindo a região subcrítica antes do ponto máximo) em relação ao trabalho apenas elástico, portanto, quanto maior este trabalho relativo, mais resistente o material seria a propagação estável de trinca.

Conforme havia sido pré-determinado em reuniões entre o grupo de cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) e a gerência de pesquisas da IBAR, as temperaturas de interesse na determinação do dano pelo choque térmico, foram para as amostras sinterizadas a 1000°C e 1450°C, sendo assim as amostras utilizadas nos testes de propagação estável da trinca foram sinterizadas nessas

duas temperaturas. Com a realização desses testes, obteve-se as curvas carga-deslocamento, as quais são utilizadas no cálculo da energia de fratura para posterior cálculo da resistência ao dano por choque térmico.

A Figura 45 mostra as curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1000°C (a, c, e, g, i, k) e 1450°C (b, d, f, h, j, l), obtidas no ensaio de energia de fratura pelo método da cunha.

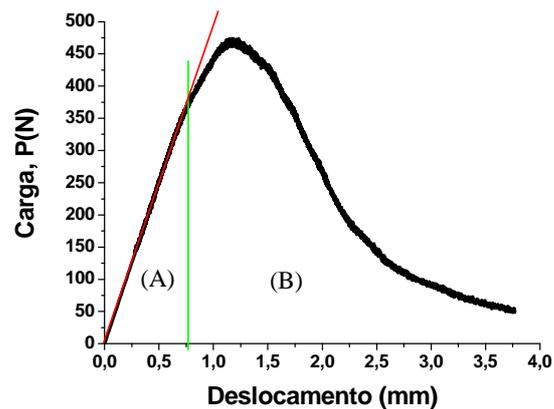


Figura 44 - Curva carga-deslocamento, típica de ensaios de propagação estável da trinca, indicando as regiões A e B.

A tabela 7 mostra os resultados de energia de fratura, carga máxima, razão B/A e deslocamento do atuador para as amostras de concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C.

Tabela 7 - Resultados de energia de fratura, carga máxima, razão (B/A) e deslocamento do atuador (mm).

Temperatura de Sinterização (°C)	Energia de Fratura ((J.m ⁻²))	Carga Máxima (N)	Razão B/A	Deslocamento (mm)
1000	94 ± 10	488 ± 24	4,2 ± 0,6	3,6 ± 0,3
1450	70 ± 8	795 ± 59	1,4 ± 0,3	2,0 ± 0,3

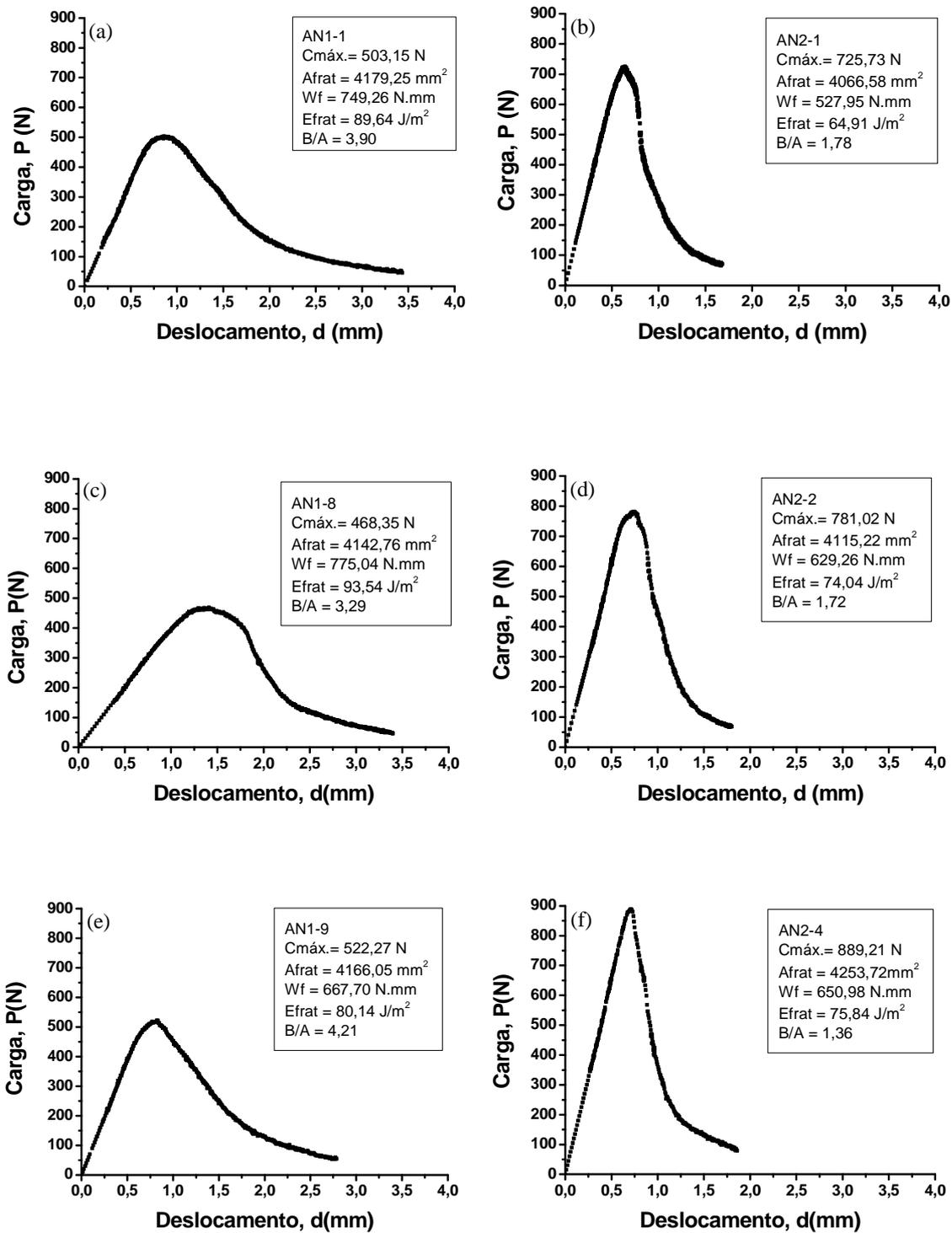
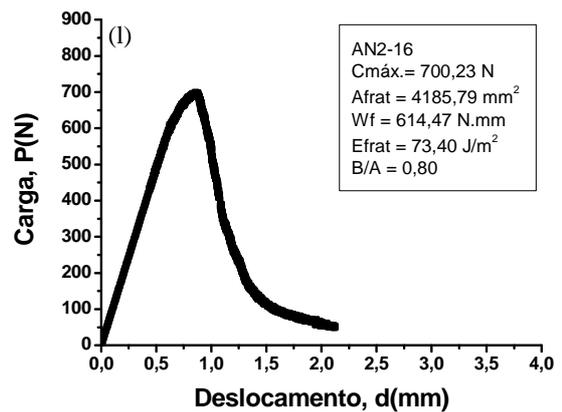
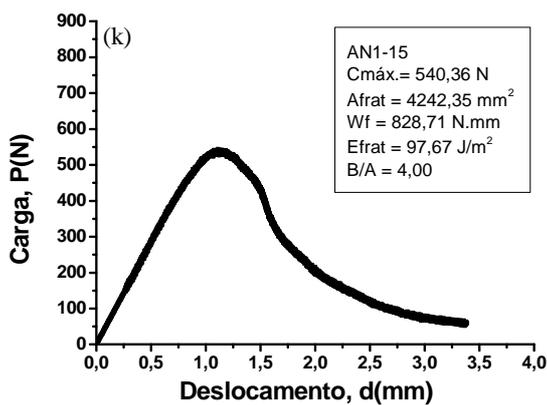
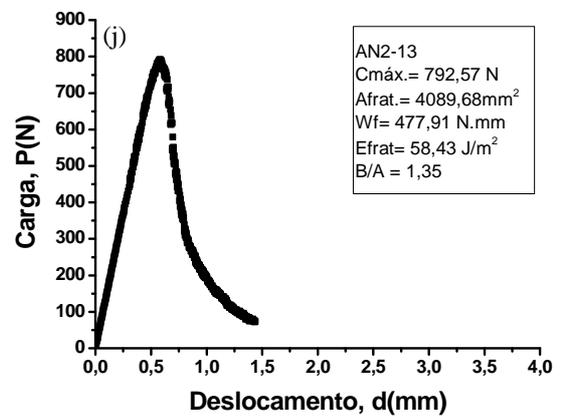
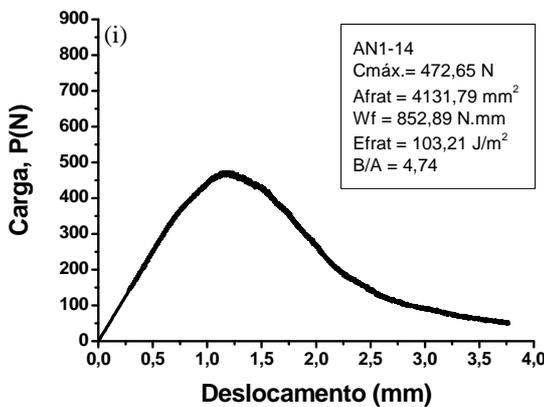
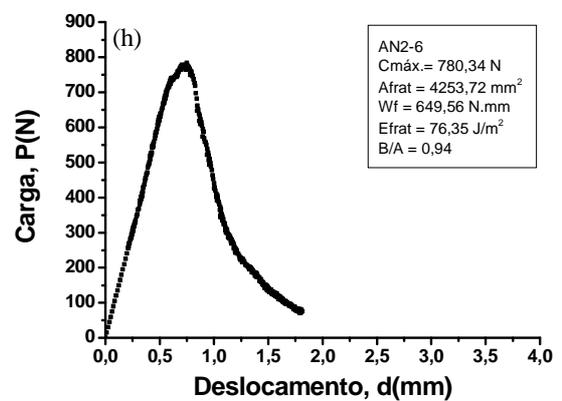
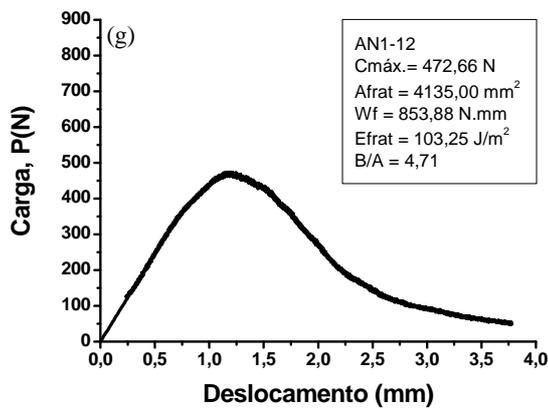


Figura 45 - Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1000°C (a, c, e) e 1450°C (b, d, f), obtidas no ensaio de propagação estável da trinca pelo método da cunha.

Continuação da Figura 45:



continuação: Figura 45 - Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1000°C (g, i, k) e 1450°C (h, j, l), obtidas no ensaio de propagação estável da trinca pelo método da cunha.

Tanto as curvas do refratário sinterizado a 1000°C quanto as do sinterizado a 1450°C, revelaram propagação estável da trinca, o que é muito importante, uma vez que o estudo da

energia de fratura requer esta condição. Observa-se que o material sinterizado a 1450°C apresentou uma maior resistência à iniciação da propagação da trinca, o que pode ser verificado pelos valores de carga máxima, porém o mesmo apresentou menor resistência à propagação desta, uma vez que as curvas dos corpos de prova sinterizados a 1450°C apresentaram um rápido decaimento na carga, e também, menores valores de deslocamento quando comparadas às sinterizadas a 1000°C.

O concreto sinterizado a 1450°C apresentou carga máxima maior que o sinterizado a 1000°C, o que indica um material com maior resistência à iniciação de trinca. Esse comportamento já era esperado, pois os resultados de módulo de Young já haviam indicado que o concreto sinterizado a 1450°C era mais rígido. Quanto à energia de fratura, o concreto sinterizado a 1000°C apresentou maior energia de fratura devido ao prolongamento da região B na curva característica desse concreto, ou seja, maior trabalho na propagação da trinca. Assim, pode-se afirmar que o concreto sinterizado a 1000°C é mais resistente à propagação de trincas do que o sinterizado a 1450°C, porém é mais fraco sobre o ponto de vista de carregamento máximo.

6.5 Expansão Térmica Linear

Com os ensaios de expansão térmica linear foi possível obter os resultados dos coeficientes de expansão térmica linear para o concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C. Esses ensaios foram realizados até 1000°C para o concreto sinterizado nesta temperatura, e até 1400°C para o sinterizado a 1450°C. A Tabela 8 mostra os resultados dos coeficientes de expansão térmica e as faixas de temperatura de realização do teste.

Os resultados mostraram que, para o concreto sinterizado a 1000°C, o crescimento da variação linear foi proporcional ao aumento da temperatura, sendo esse comportamento mantido em todo o intervalo de temperatura testado. Já para o concreto sinterizado a 1450°C, esse comportamento mudou em 200°C, 600°C e 800°C, logo, apresentou três coeficientes angulares diferentes. A faixa de temperatura escolhida para esse concreto foi de 800°C a 1400°C por ser a faixa de temperatura de trabalho aproximada, uma vez que remeter-se-ia a erros se fosse escolhida a faixa de 200°C a 1400°C porque é sabido que o comportamento foi variável, e de 200°C a 600°C porque essa não é a temperatura de trabalho. Sendo assim, nesse teste, também ficou clara a diferença de comportamento entre essas duas condições de sinterização desse concreto.

Tabela 8 - Resultados dos coeficientes de expansão térmica linear para o concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Coeficiente de expansão térmica linear, $\alpha \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Faixa de temperatura de validade, ΔT
1000	$6,09 \times 10^{-6}$	200°C a 1000°C
	$5,53 \times 10^{-6}$	200°C a 1400°C
1450	$4,50 \times 10^{-6}$	200°C a 600°C
	$6,14 \times 10^{-6}$	800°C a 1400°C

Logo, os valores de coeficiente de expansão térmica utilizados no cálculo de R , R''' e R_{st} foram de $6,09 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras sinterizadas a 1000°C, e $6,14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras sinterizadas a 1450°C.

Esses dados de coeficiente de expansão térmica linear são também importantes para o projeto de queima ou primeiro ciclo de trabalho desse concreto, uma vez que seu coeficiente de expansão térmica linear pode variar de modos diferentes.

6.6 Cálculo dos parâmetros R , R''' e R_{ST}

Com os resultados das análises energia de fratura, de módulo elástico e de ruptura, de coeficiente de expansão térmica linear n , pode-se calcular os parâmetros de Hasselman: R , resistência ao choque térmico, R''' , resistência ao dano por choque térmico, e R_{st} , estabilidade de trinca, a partir das equações 23, 24 e 25. Os resultados desses parâmetros para as duas temperaturas de sinterização do concreto (1000°C e 1450°C) são mostrados na Tabela 9.

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 das trincas, ou seja, mesmo depois que as trincas já estão grandes, esse material apresenta comportamento mais estável, isso tudo quando verificado à temperatura ambiente.

Tabela 9 - Resultados de R, R''' e Rst para o concreto Andicast sinterizado a 1000°C e 1450°C.

Temperatura de sinterização (°C)	R (°C)	R''' (m)	Rst (m^{1/2}.°C)
1000	43	3,1 x 10 ⁻²	8,7
1450	37	2,0 x 10 ⁻²	5,9

O valor de R''' para os dois concretos estão de acordo com os fundamentos teóricos, pois para concretos com menor tensão de ruptura, devem apresentar maior resistência à propagação de trincas, uma vez que R''' é inversamente proporcional ao quadrado da tensão de ruptura, conforme pode ser verificado na Equação 24.

Comparando os resultados obtidos com os fornecidos na literatura para alguns refratários específicos [79], vê-se que o maior módulo de Young é para menor R''', ou seja, o material mais rígido é menos resistente à propagação de trincas. Quando se compara materiais da mesma classe composicional, o de maior rigidez também é menos resistente ao dano por choque térmico.

6.7 Avaliação Experimental de Choque Térmico

Os testes de choque térmico foram realizados de duas maneiras: a primeira foi por meio de testes com diferentes variações de temperatura, a fim de que fosse possível analisar o comportamento dos concretos com diferentes graus de severidade de choque térmico; a segunda maneira foi por ciclagem com ΔT de 1000°C, conforme procedimento adotado pela IBAR e obedecendo às normas desse procedimento. Os resultados desses

procedimentos de choque-térmico serão mostrados nos tópicos seguintes e serão comparados com os resultados de R , R'''' e R_{st} .

6.7.1 Ensaios de Choque Térmico em Diferentes Variações de Temperatura (ΔT)

Foram realizados ensaios de choque térmico partindo-se das temperaturas de 75°C, 125°C, 225°C, 475°C, 675°C, 825°C, 925°C, 1025°C e 1125°C, com resfriamento rápido em água circulante a 25°C. Com os resultados de módulo de Young e de ruptura foram elaborados 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, respectivamente, nas Figuras 46 e 47.

Com o aumento da variação da temperatura de choque térmico, o dano também aumentou progressivamente, houve diminuição no módulo de Young e no módulo de ruptura para os dois concretos, sendo que para o concreto sinterizado a 1450°C o dano foi mais intenso, confirmando mais uma vez, que este material é menos resistente ao choque térmico que o concreto sinterizado a 1000°C, conforme mostrado na Tabela 9.

Na figura 48 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). Observa-se 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 49 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 na superfície deste material, uma vez que este concreto apresentou maior fragilidade, que deve estar ligada à presença da fase vítrea.

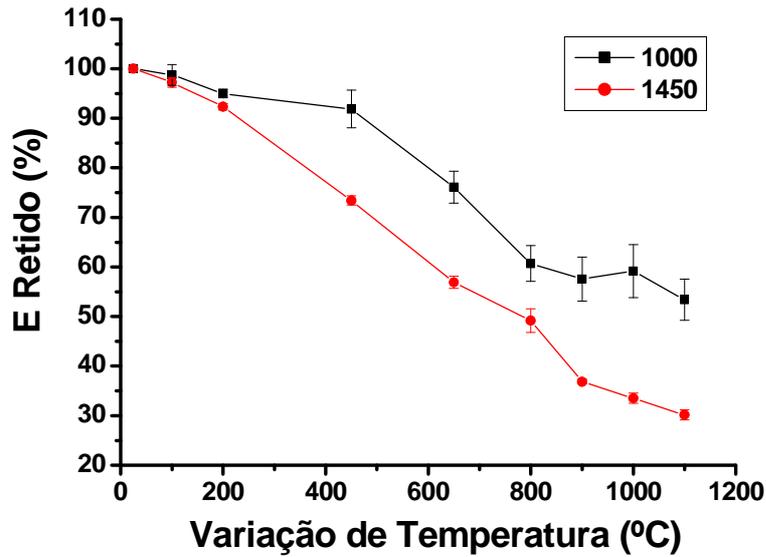


Figura 46 - Variação do módulo de Young retido em função da variação da temperatura de choque térmico do concreto Andicast sinterizado a 1000°C e 1450°C.

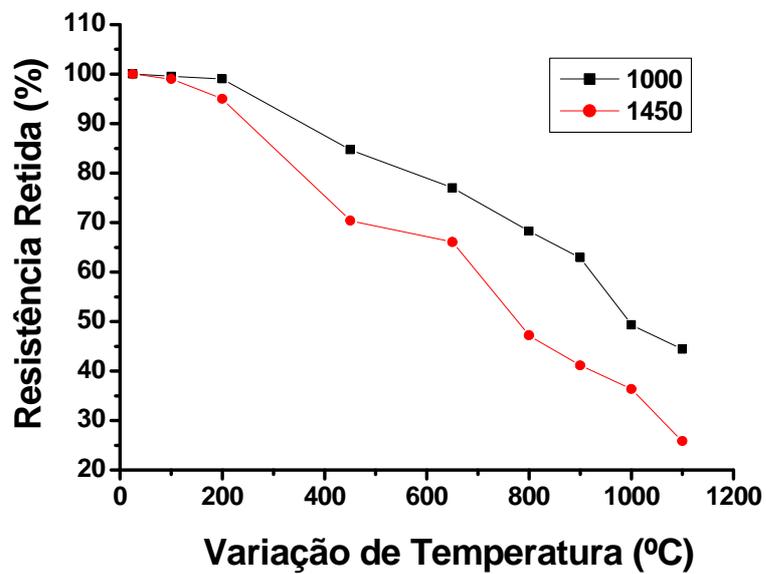


Figura 47 - Variação da resistência retida em função da variação da temperatura de choque térmico do concreto Andicast sinterizado a 1000°C e 1450°C.

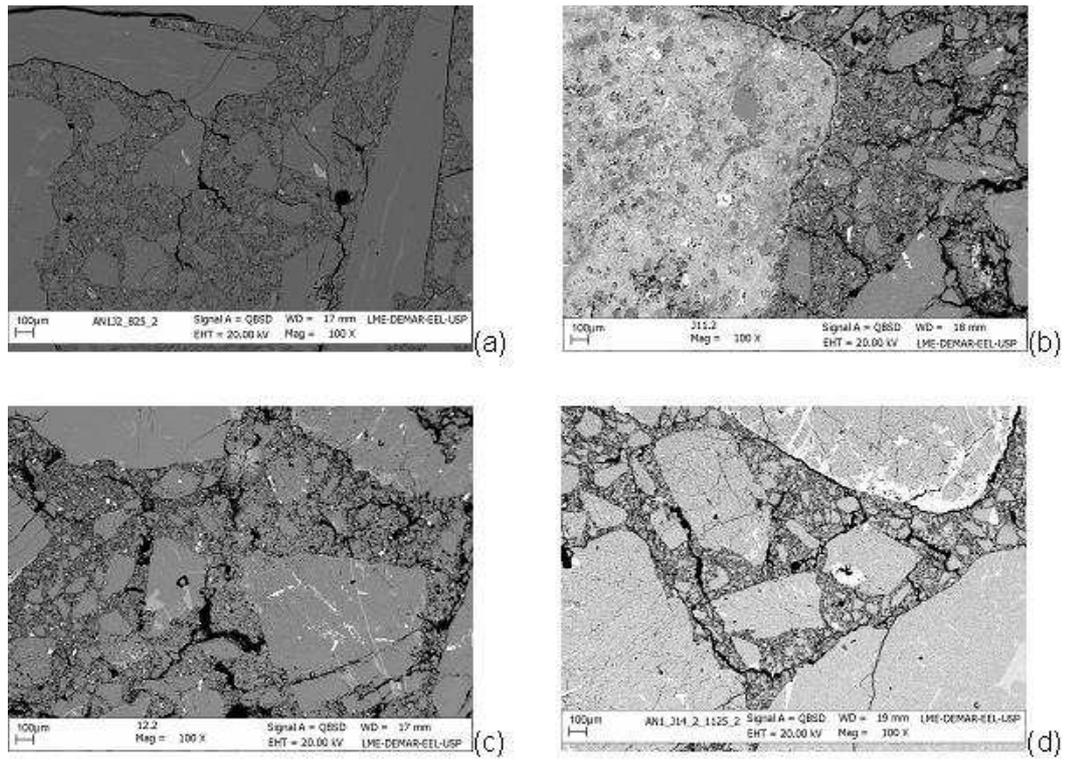


Figura 48 - Micrografias do concreto sinterizado a 1000°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).

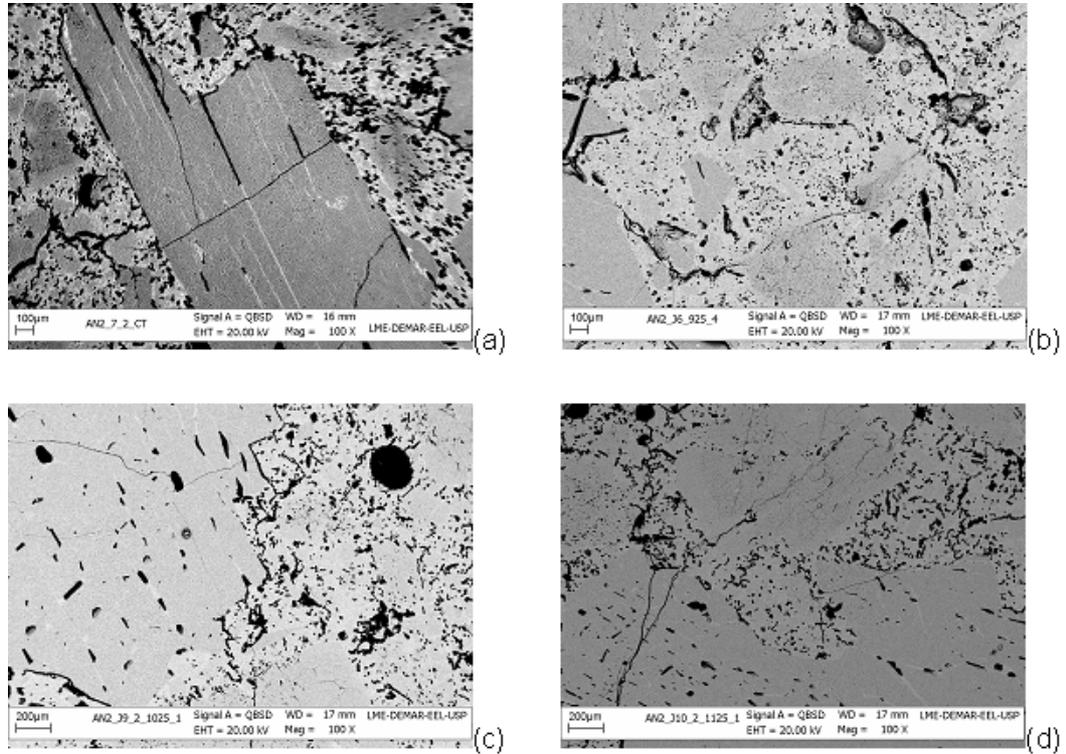


Figura 49 - Micrografias do concreto sinterizado a 1450°C com ΔT de 800 (a), 900 (b), 1000 (c) e 1100 (d).

6.7.2 Ensaios de choque térmico por ciclagem

Conforme prescrito na norma seguida para ensaios de choque térmico [87], se a amostra não rompesse antes de atingidos 30 ciclos, os ensaios seriam interrompidos após concluídos 30 ciclos. Dessa maneira como as amostras não romperam, foram realizados 30 ciclos de choque térmico na temperatura de 1000°C ($\Delta T = 975^\circ\text{C}$).

A Figura 50 mostra a variação do módulo de Young retido em função do número de ciclos de choque térmico com para o concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C.

O primeiro ciclo de choque térmico é causador do primeiro e maior dano no material. Esse comportamento está de acordo com o previsto na literatura [83-86].

Conforme era de se esperar pelos resultados de energia de fratura (Tab.5), o concreto sinterizado a 1000°C apresentou uma maior resistência a propagação de trincas. Conforme são realizados os ciclos de choque-térmico, o decaimento da resistência tende a um atenuamento, uma vez que as trincas crescem, tornando-se mais resistentes à propagação das mesmas.

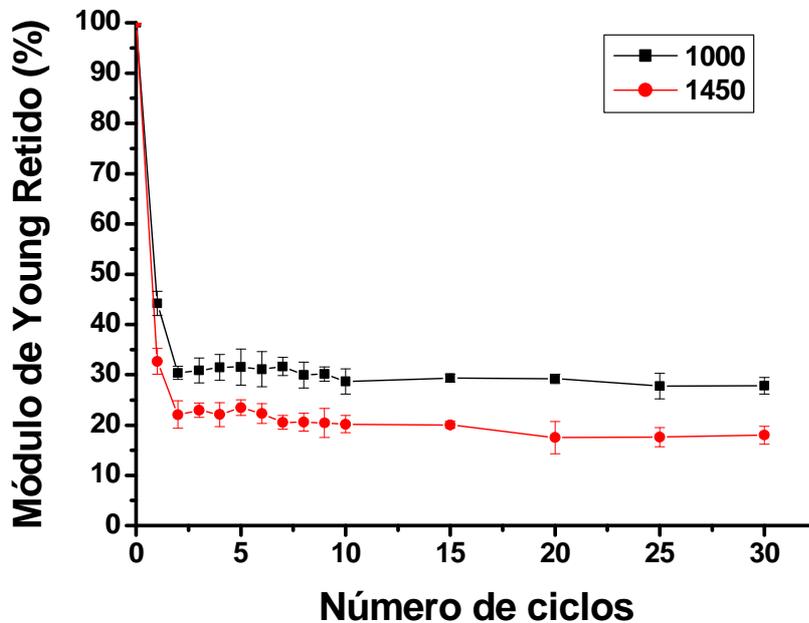


Figura 50 - Variação do módulo de Young retido em função do número de ciclos de choque térmico realizado por ciclagem com $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ para o concreto sinterizado a 1000°C e 1450°C.

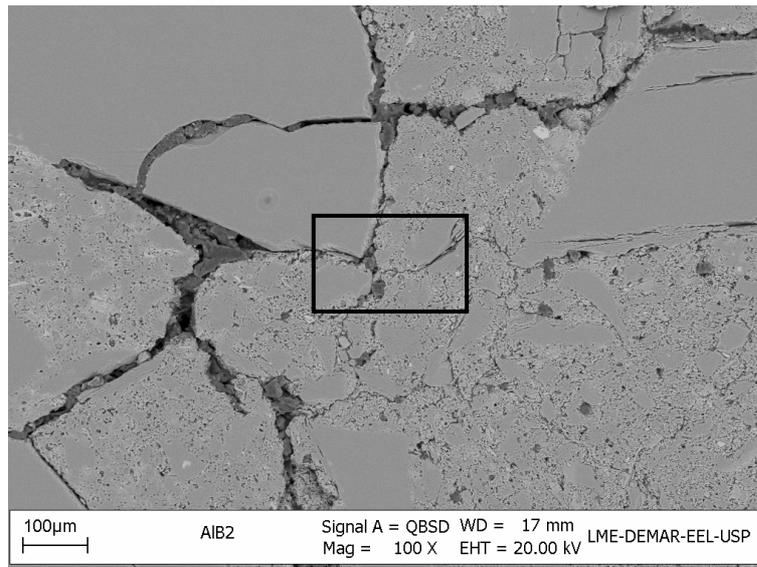
A Tabela 10 mostra os resultados dos módulos de Young e de ruptura em amostras sinterizadas a 1000°C e 1450°C. Essas medidas também foram realizadas após submissão das amostras aos 30 ciclos de choque térmico.

Tabela 10 - Resultados de módulo de Young e de ruptura medidos antes e depois dos 30 ciclos de choque térmico.

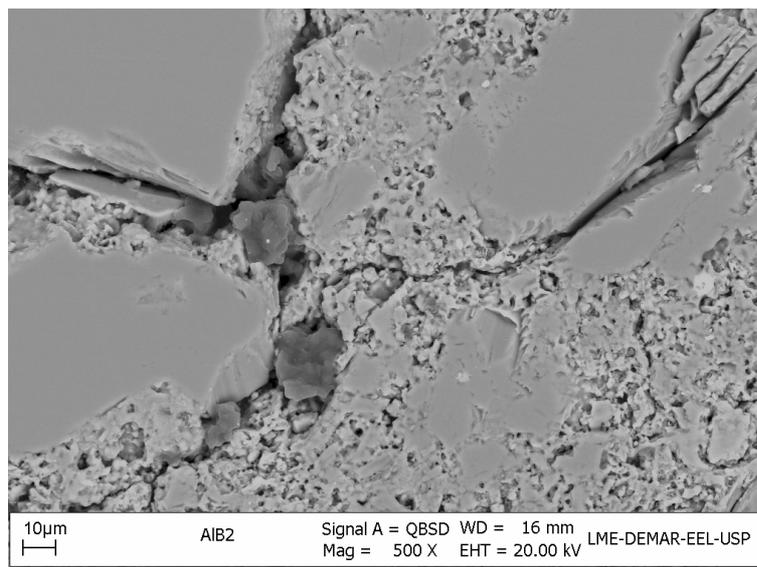
Temperatura de sinterização (°C)		E (GPa)	MOR (MPa)
1000	Antes	$35,9 \pm 1,4$	$10,1 \pm 1,3$
	C. T.		
	Depois	$9,8 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,9$
	C. T.		
1450	Antes	$55,4 \pm 1,8$	$13,7 \pm 1,0$
	C. T.		
	Depois	$10,8 \pm 1,0$	$2,4 \pm 0,4$
	C. T.		

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

As Figuras 51(a) e 51(b) mostram as micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1000°C após 30 ciclos de choque térmico, em que a Figura 51(b) é uma ampliação da região delimitada pelo retângulo central na Figura 51 (a).



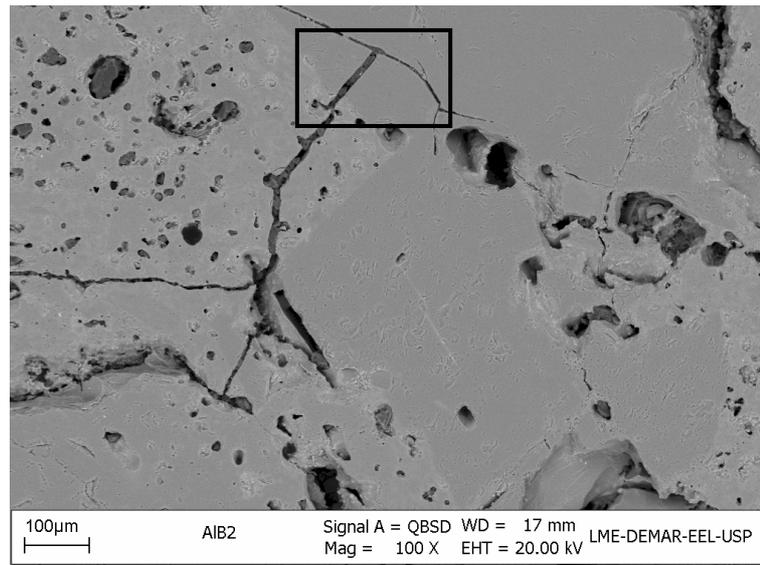
(a)



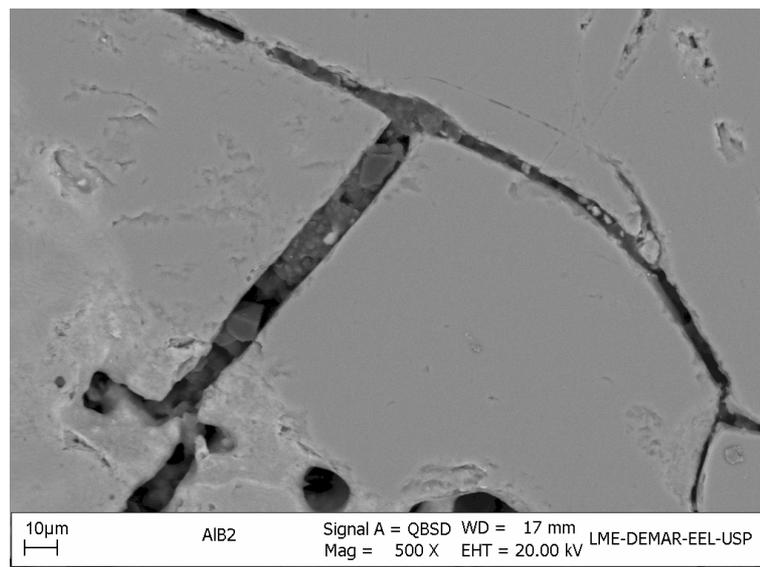
(b)

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).

As Figuras 52(a) e 52(b) mostram as micrografias, obtidas em MEV, da superfície polida, de uma amostra de concreto sinterizado a 1450°C após 30 ciclos de choque térmico, em que a Figura 52(b) é uma ampliação da região delimitada pelo retângulo na Figura 52 (a).



(a)



(b)

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).

Comparando as micrografias do concreto sinterizado a 1000°C (Figura 51) com as do concreto sinterizado a 1450°C (Figura 52), nota-se que as trincas geradas pelo choque térmico no concreto sinterizado a 1000°C, tendem a percorrer os contornos de grão, enquanto que para o concreto sinterizado a 1450° esse comportamento não é nítido, uma vez que as trincas geradas parecem percorrer toda a estrutura do concreto, principalmente a a matriz.

De posse de todas as análises quanto ao choque térmico, pode-se dizer que o melhor desempenho do concreto sinterizado a 1000°C, pode ser atribuído a não existência da fase vítrea formada no concreto sinterizado a 1450°C, além da probabilidade de haver um número maior de microtrincas que favoreceram a resistência ao choque térmico do sinterizado a 1000°C. O concreto sinterizado a 1450°C, apesar de apresentar uma microestrutura com agulhas de elevada razão de aspecto, 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.

7 - CONCLUSÕES

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

O concreto sinterizado a 1450°C apresentou maiores valores de módulo de ruptura e de módulos de elasticidade, porém menores valores de energia de fratura e de razão de flexibilidade quando comparados ao sinterizado a 1000°C, fenômeno esse que pode ser atribuído à formação da fase vítrea formada na multização da andaluzita quando tratada a 1450°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 foi confirmado experimentalmente.

Tanto nos testes de choque térmico por ciclagem como nos de diferentes ΔT , o concreto sinterizado a 1000°C mostrou-se mais resistente ao dano por choque térmico.

Mesmo o concreto sinterizado a 1450°C sendo menos resistente ao dano por choque térmico, quando comparado ao sinterizado a 1000°C, 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.

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 e a razão B/A diminuem 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 termomecânicas desse material é de fundamental importância.

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] 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.
- [4] 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.
- [5] NAZARET, F.; MARZAGUI, H.; CUTARD, T. Influence of the mechanical behavior specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.1429-1438, 2006.
- [6] OLIVEIRA, I. R.; ANJOS, R. D.; PANDOFELLI, V. C. Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes. **Cerâmica**, v.53, p.133-141, 2007.
- [7] KAKROUDI, M. G.; YEUGO-FOGAING, E.; GAULT, C.; HUGER, M.; CHOTARD, T. Effect of thermal treatment on damage mechanical behavior of refractory castables: Comparison between bauxite and andalusite aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.2471-2478, 2008.
- [8] NONNET, E.; LEQUEAUX, N.; BOCH, P. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. **Journal of the European Ceramic Society**, v.19, p.1575-1583, 1999.
- [9] AUVRAY, J. M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castable. **Journal of the American Ceramic Society**, v.27, p.3489-3496, 2007.

- [10] SORO, J.; SMITH, A.; GAULT, C. Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting. **Journal of the American Ceramic Society**, v.26, p.3799-3807, 2006.
- [11] SIMONIN, F.; OLAGNON, C.; MAXIMILIEN, S.; FANTOZZI, G. Room temperature quasi-brittle behaviour of an aluminous refractory concrete after firing. **Journal of the American Ceramic Society**, v.22, p. 165-172, 2002.
- [12] THUMMEN, F.; OLAGNON, C.; GODIN, N. Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory. **Journal of the American Ceramic Society**, v.26, p.3357-3363, 2006.
- [13] 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.
- [14] GIRAUD, S.; CANEL, J. Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v.28, 77-83, 2008.
- [15] LEE, D.; CHOI, H.; HAN, C.; JEONG, H. A compensation of Young's modulus in polysilicon structure with discontinuous material distribution. **Materials Letters**, v.59, 3900-3903, 2005.
- [16] PUCHEGGER, S.; DOSE, F.; LOIDL, D.; KROMP, K.; JANSSEN, R.; BRANDHUBER, D.; HÜSING, N.; PETERLIK, H. The dependence of the elastic moduli of reaction bonded alumina on porosity. **Journal of the American Ceramic Society**, v.27, p.35-39, 2007.
- [17] KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. New York: J. Wiley & Sons, 1960. 781 p.
- [18] ZANOTTO, E. D., MIGLIORY Jr., A. R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v.37, n.247, p.7-16, 1991.
- [19] ALCOA brochure. **High Alumina Cements & Chemical Binders**, Frankfurt: 1996, 15 p.

- [20] DUBREUIL, P.; FILARI, É.; SOBOLEV, V. M. Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.40, p.252-259, 1999.
- [21] SCHNEIDER, H.; MADJIC, A. 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). **Ceramurgia International**, v.5, n.1, p.31-36, 1979.
- [22] TAYLOR, W. H. Structure of sillimanite and related materials. **Journal Society Glass Technology**, v.16, n.62, p.112-120, 1932.
- [23] MAO, H.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B. Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system-modeling of mullite and liquid. **Journal American Ceramic Society**, v.88, n.9, p.2544-2551, 2005.
- [24] 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.
- [25] KAKROUDI, M.G.; HUGER, M.; GAULT, C.; CHOTARD, T. Anisotropic behavior of andalusite particles used as aggregates on refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.571-579, 2009.
- [26] 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.
- [27] McCracken, W. H. Andalusite in Peru, South America, In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE REFRACTORIES, 2009, Salvador-Brazil: Tec Art Ed.,2009. **UNITECR 2009 – SUMMARY BOOKLET**.
- [28] 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.
- [29] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. 3th ed. Ohio: The American Ceramic Society, 1974. p.122.

- [30] PANNHORTS, W.; SCHNEIDER, H. The 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 vitreous silica (SiO_2). **Mineral Magazine**, v.42, p.195-198, 1978.
- [31] DUBREUIL, P.; SOBOLEV, V. M. Andalusite: a promising material for manufacturing high-quality refractories. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.40, n. 3- 4, 1999.
- [32] HAYDEN, W., MOFFATT, W. G., WULFF, J. **Mechanical Behavior**, New York, EUA: John Wiley & Sons, 1965. v.3, p. 61-96.
- [33] AGUILAR, M.T.P.; SILVA, A.P.; CORRÊA, E.C.S.; CETLIN, P.R. Análise da capacidade de deformação do concreto: módulo de Young X módulo de deformação. In: **CBE CiMat**, **17.**, 2006, Foz do Iguaçu, p.3672-3684.
- [34] CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 7.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2008. p.100-114.
- [35] BEER, F. P.; JOHNSTON Jr, E. R.; DeWOLF, J. T. **Resistência dos Materiais: Mecânica dos Materiais**, 4.ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006. p.44-52.
- [36] SCHREIBER, E., ORSON, A. L., SOGA, N. **Elastic Constants and their measurement**. McGraw-Hill, 1973. p. 82-125.
- [37] 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.
- [38] **ASTM: E 1875 – 00**, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance, 2002.
- [39] **ASTM: C 1198 – 91**, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance, 2002.
- [40] POSARAC, M.; DIMITRIJEVIC, M.; HUSOVIC, T. V.; DEVECERSKI, A.; MATOVIC, B. Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, 1275-1278, 2008.

- [41] VOGT, J.C. **Estudo da influência de adições do módulo de elasticidade dinâmico, na resistência à fadiga e na tenacidade à fratura para concretos convencionais.** 107p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Estruturas – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG/Belo Horizonte, MG, 2006.
- [42] PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; Projeto e Construção de um Equipamento Para a Determinação do Módulo Elástico pelo Método de Ressonância de Barras. In: 45° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis-SC, **Anais do 45°CBC.** São Paulo, ABC, 2001. p.301-313.
- [43] BRAULIO, M. A. L.; RODRIGUES, J. A. Estudo da cura de concreto refratário pela medida da frequência de ressonância de vibração de amostras na forma de barra. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49. 2005, São Pedro-SP, **Anais do 49° CBC.** São Paulo, ABC, 2005. 11p.
- [44] RODRIGUES, S. A.; FERRACANE, J. L.; BONA, A. D. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3-and-4 point bending tests. **Dental Materials**, v.24, p.426-431, 2008.
- [45] **ASTM: C133-94**, Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, Philadelphia, v.15, 1994.
- [46] SAKAI, M., ICHIKAWA, H. Work of fracture of brittle materials with microcracking and crack bridging. **Int. J. Fracture**, v.55, p.65-79, 1992.
- [47] SAKAI, M. Fracture mechanics of refractory materials. **Taikabutsu**, v.39, n.11, p.604-612, 1987.
- [48] BARINOV, S. M., SAKAI, M. The work of fracture of brittle materials: principle, determination and applications, **J. Mat. Res.**,v.9, n.6, p.1412-1425, 1994.
- [49] SAKAI, M., BRADT, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials. **Int. Mat. Reviews**, v.38, n.2, p.53-78, 1993.
- [50] HARMUTH, H. Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen. **Theoretical and applied fracture mechanics**, v.23, p.103-108, 1995.

- [51] NAKAYAMA, J.; ABE, H.; BRADT, R. C. Crack Stability in the Work-of-Fracture Test: Refractory Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v.64, n.11, p.671, 1981.
- [52] AKSEL, C.; WARREN, P. D.; RILEY, F. L. Magnesia-spinel microcomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p.2407, 2004.
- [53] LARSON, D. R.; COPPOLA, J. A.; HASSELMAN, D. P. H. Fracture toughness and spalling behavior of high- Al_2O_3 refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v.57, p.417, 1974.
- [54] ALAPIN, B.; OLLIG, M.; PÖTSCHKE, J. Thermomechanical properties of selected refractory materials. In: INTER. COLL. REFR. EUROGRESS AACHEN, 46., 2003Germany, **Proceedings Inter. Coll. Refr. Eurogress Aachen**. p.107-112.
- [55] KO, Y-C. Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al_2O_3 -spinel castables. **Ceramics Internacional**, v.27, p.501-507, 2001.
- [56] CHOU; C-C.; CHENG, I-L.; CHEN, K-J.; KO, Y-C. Fracture energy and thermal stress resistance parameter of high alumina brick, **American Ceramic Society Bulletin**, v.65, n.7, p.1042-1046, 1986.
- [57] WALTER, R.; OSTERGAARD, L.; OLESEN, J. F.; STANG, H. Wedge splitting test for a steel-concrete interface. **Eng. Fract. Mech.**, v.72, p.2565, 2005.
- [58] KARIHALOO, B. L.; ABDALLA, H. M.; XIAO, Q. Z. Deterministic size effect in the strength of cracked concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.171, 2006.
- [59] RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Procedural aspects of the wedge splitting method to measure the fracture energy of ceramic materials. **Materials Science Forum**, v.587, p.882, 2008.
- [60] RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Fracture energy of a refractory castable measured by wedge splitting method. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES 10. **UNITECR**, 2007, Dresden – Alemanha.

- [61] RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Características do método da cunha para medida da energia de fratura de materiais cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, **Anais do 51º CBC**, Salvador – Bahia.
- [62] RIBEIRO, S.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Projeto, adaptação, instalação e testes preliminares para um sistema de medida de energia de fratura de materiais cerâmicos pelo método da cunha. **Cerâmica**, v.54, p. 418-426, 2008.
- [63] RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables. **Ceramics International**, v.36, p.263-274, 2010.
- [64] TSCHEGG, E. Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruch-mechanischen Kennwerten sowie hierfür geeignete, Prüfkörper. **Austrian Patent AT 390328B**, registered 1986.
- [65] C. ROSSELLÓ, M. ELICES, G. V. GUINEA: Fracture of model concrete: 2. Fracture energy and characteristic length. **Cement and Concrete Research**, v.36, p. 1345-1353, 2006.
- [66] HILLERBORG, A. The theoretical basis of a method to determine the fracture energy G_F of concrete. **Matériaux et Constructions**, v.18, n.106, p.291-296.
- [67] EINSFELD, R. A.; VELASCO, M. S. L. Fracture parameters for high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.576-583, 2006.
- [68] XU, S.; ZHANG, X. Determination of fracture parameters for crack propagation in concrete using an energy approach. **Engineering Fracture Mechanics**, v.75, p.4292-4308, 2008.
- [69] HARMUTH, H.; TSCHEGG, E. K. Fracture mechanical characterization of ordinary ceramic refractory materials. **Veitsch-Radex Rundschau**, v.1, p.465-542, 1994.
- [70] BARINOV, S. M. High-temperature fracture behavior of porous zircônia ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v.54, L11-L14, 1992.

- [71] 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.
- [72] PEITL, O.; ZANOTTO, E. D. Thermal shock of chemically toughened borosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247, p.39-49, 1999.
- [73] 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.
- [74] HASSELMANN, D. P. H. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. **Ceramic Bulletin**, v.49, n.12, p.1033-1037, 1970.
- [75] 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.
- [76] COTTERELL, B.; ONG, S. W.; QUIN, C.; Thermal shock and size effects in castable refractories. **Journal of American Ceramic Society**, v.78, n.8, p.2056-2064, 1995.
- [77] MANSON, S. S. **Thermal stress and low-cycle fatigue**. New York: McGraw-Hill, 1966, 404 p.
- [78] CHEN, D.; LI, W.; ZHANG, X.; HU, P.; HAN, J; HONG, C.; HAN, W. Microstructural feature and thermal shock behavior of hot-pressed ZrB_2 -SiC-ZrO₂ composite. **Materials Chemistry and Physics**, v.116, p.348-352, 2009.
- [79] QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F.; LAGE, I. J.; PANDOFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v.47, n.304, p.174-179, 2001.
- [80] 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.
- [81] RODRIGUES, J. A.; PANDOFELLI, V. C.; RIGAUD, M. Elevated temperature thermal shock parameters for refractories. **Interceram**, v.51, n.5, p.322-326, 2002.

- [82] HASSELMANN, D. P. H.; SINGH, J. P. Role of mixed-mode crack propagation in thermally shocked brittle materials. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v.2, p.59-65, 1984.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] POIRIER, J.; BOUCHETOU, M. L.; COLOMBEL, L.; HUBERT, P. Andalusite: An Attractive Raw Material for its Excellent Thermal Shock Resistance. **Refractories Worldforum**, v.1, n.1, p.93-102, 2009.
- [87] **DIN: 51 068**, Testing of ceramic materials: Determination of Resistance to Thermal Shock – Water quenching method for refractory bricks, Düsseldorf, Part 1, 1976.

ANEXO A

IBARIndústrias Brasileiras de Artigos
Refratários IBAR Ltda.**FOLHA DE DADOS TÉCNICOS**

CÓDIGO PRODUTO / REVISÃO	1448 - 09
NOME PRODUTO	ANDICAST 660
INICIO VIGÊNCIA	06/11/09
DESCRIÇÃO DO PRODUTO	Concreto Refratário Aluminoso Vibrado, Baixo Teor de Cimento a Base de Andalusita.
PRINCIPAL APLICAÇÃO	Locais sujeitos a choque térmico.
EMBALAGEM	Saco de papel multifolhado contendo 25 Kg.
IDENTIFICAÇÃO	Rótulo Contendo: nome do produto/cliente, quantidade, peso (bruto/liquido), nº do lote, data de fabricação e prazo de estocagem.
ARMAZENAMENTO	Manter em local coberto, arejado e protegido da umidade.
PRAZO DE ESTOCAGEM	6 meses (armazenado em condições adequadas).
TEMPERATURA MÁXIMA DE USO	1550 °C.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	Un. Med.	Nominal
SiO ₂	(%)	35,0
Al ₂ O ₃	(%)	62,0
Fe ₂ O ₃	(%)	0,5
CaO	(%)	1,2

PROPRIEDADES	Un. Med.	Nominal
Qde. de Água p/ Mistura	(%)	5,5
Tempo de Pega	(min.)	165
Massa Específica Aparente (110°Cx24h)	(g/cm ³)	2,60
Massa Específica Aparente (1000°Cx5h)	(g/cm ³)	2,60
Massa Específica Aparente(1400°Cx5h)	(g/cm ³)	2,58
Variacão Linear Dimensional (110°Cx24h)	(%)	0,0
Variacão Linear Dimensional (1000°Cx5h)	(%)	-0,5
Variacão Linear Dimensional (1400°Cx5h)	(%)	0,1
Resistencia a Compressão (110°C x 24h)	(MPa)	75,0
Resistência a Compressão (1000°Cx5h)	(MPa)	80,0
Resistência a Compressão (1400°Cx5h)	(MPa)	80,0
Quantidade de Material Requerido	(Kg/m ³)	2540

Notas

- Os ensaios são executados conforme Método Interno da Ibar, que são baseados nas normas ABNT, ASTM, DIN e/ou Normas
- Para aplicação e manuseio, consultar a folha de aplicação e de segurança do produto.
- As Folhas de Dados Técnicos apresentam valores nominais (médios) de produção, portanto não devem ser utilizados como es
Caso Necessario, para controle do produto, deverá ser solicitado a folha de especificação com valores garantidos.
- Na confirmação da proposta e/ou pedido, deve ser verificado com a nossa área comercial se esta FDT encontra-se na sua últim

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)