

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS ENGENHEIRADAS
DENSAS E POROSAS**

Pedro Ivo Batistel Galiote Brossi Pelissari

São Carlos-SP
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS ENGENHEIRADAS
DENSAS E POROSAS**

Pedro Ivo Batistel Galiote Brossi Pelissari

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientador: Prof. Dr. André Rocha Studart

Agência financiadora: CNPq nº de processo 140232/2015-0

São Carlos – SP

2019

DEDICATÓRIA

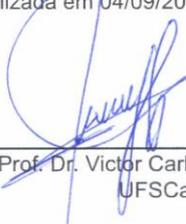
Eu dedico esta tese de doutorado à minha família, amigos e namorada cujo apoio incondicional tornaram possível o cumprimento desta jornada.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

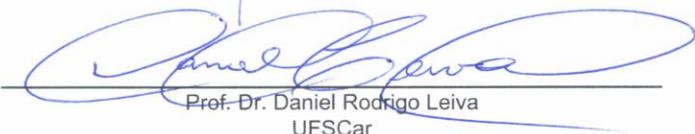
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Pedro Ivo Batistel Galiote Brossi Pelissari, realizada em 04/09/2019:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar



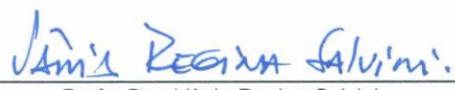
Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar



Prof. Dr. Andre Luis Christoforo
UFSCar



Prof. Dr. Roberto Federico Ausas
USP



Profa. Dra. Vânia Regina Salvini
FATEC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos professores Victor Carlos Pandolfelli e André Rocha Studart pela oportunidade, mentoria, orientação e amizade ao longo destes anos, o que contribui muito para o meu amadurecimento profissional.

Aos amigos e parceiros de trabalho Florian Bouville, Davide Carnelli, Tobias e Rafael Libanori da ETH Zürich por toda ajuda, conversas e discussões acerca do meu projeto de doutorado, além de uma amizade duradoura.

Aos amigos do Instituto Federal de Tecnologia de Zurich e Imperial College London que apesar de não termos desenvolvido projetos de pesquisa em conjunto, me apoiaram incondicionalmente durante o meu período de estágio fora do país que permitiu eu me sentir em casa.

Aos Professores Eduardo Saiz e Finn Giuliani da Imperial College London pelas discussões e disponibilidade para a realização dos ensaios de caracterização de propriedades mecânicas em alta temperatura.

Aos Professores André Luis Christoforo, Vânia Regina Salvini e Ricardo Afonso Angélico por todas intensas discussões acerca da modelagem numérica de microestruturas porosas para obtenção de propriedades efetivas.

Aos professores Roberto Ausas e Gustavo Buscaglia do Instituto de Ciências Matemáticas e Computação pelas valiosas discussões acerca da metodologia de modelagem numérica de diferentes sistemas físicos.

A Ana Paula da Luz, Carolina Ierk, Murilo Moreira, Denis Prado Santos, Carlos Eduardo de Meo, Heloisa Orsolini, Maurício Minguini, Thiago dos Santos Junior, Eric Sako, Guilherme e Matheus Felipe dos Santos pelas calorosas discussões e trabalhos em conjunto durante o período do meu doutoramento.

Aos demais colegas de trabalho do grupo de engenharia de microestrutura de materiais pela amizade e apoio durante o período de realização do curso de doutorado.

A todos os colegas de trabalho e amigos da UFSCar, Embrapa e USP (IFSC, ICMC e IQSC) por todas as valiosas discussões científicas, apoio e amizade durante este período.

Aos meus sócios Carlos Eduardo de Meo, Denis Prado Santos, André Ribeiro Giradi e Gustavo Pinho pelo apoio e compreensão na etapa final do curso de doutorado.

Finalmente, aos meus pais, Paulo Roberto e Maria Aparecida, minha namora Beatriz Maria e meu irmão, Filipe José, por todo apoio e direcionamento durante este período.

Por último, ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por todo o suporte durante o meu curso de doutorado bem como ao CNPq (nº de processo 140232/2015-0) pelos recursos financeiros de forma a tornar possível a realização deste.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Processos de alta temperatura são de grande importância uma vez que são amplamente aplicados na manufatura de *commodities*, bens de consumo e materiais avançados. Para que esses processos sejam possíveis, o ambiente térmico no qual eles ocorrem deve ser constituído de materiais com características especiais, denominados refratários, onde sua estrutura em diferentes escalas, nano a micro, influenciam diretamente o desempenho térmico e mecânico destes. O desenvolvimento de cerâmicas técnicas refratárias avançadas vem utilizando técnicas de modelagem teórica das propriedades dos materiais a fim de correlacioná-las com os resultados experimentais possibilitando melhorar o seu desempenho. Tal movimento se baseia na utilização de ferramentas computacionais, como a simulação numérica, para estudar o impacto de diferentes características estruturais nas propriedades desses. Assim, a presente tese de doutorado utilizou diferentes métodos numéricos para auxiliar o desenho da microestrutura de materiais refratários para aplicações estruturais e de isolamento térmico. Foram avaliados o impacto de diferentes descritores microestruturais, como tamanho de poro e distribuição destes, nas propriedades térmicas e mecânicas de espumas cerâmicas para isolamento térmico. Foi observada a existência de uma faixa ótima de tamanho de poros, de 0,5 à 3,0 μm , que reduz ao mínimo a condutividade térmica efetiva destes materiais para temperaturas acima de 1000 °C. No caso de materiais estruturais, baseando-se em trabalhos de simulação numéricas prévios, foi desenvolvida uma cerâmica refratária bio-inspirada com microestrutura engenheirada com alto desempenho mecânico tanto em temperatura ambiente ($\sigma_f = 672,0 \text{ MPa}$ e $K_{IC} = 7,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e em alta temperatura ($\sigma_f = 350,0 \text{ MPa}$ e $K_{IC} = 6,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 1200 °C. O desenvolvimento e caracterização deste material foi realizado em conjunto com o Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETHz) e a Imperial College London. Adicionalmente, simulações termo-ópticas foram utilizadas para avaliar o desempenho térmico destas estruturas para uma possível aplicação como barreiras térmicas.

Palavras chave: nacre; bio-inspired; thermal insulation; ceramics; refractories; mechanical properties.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ENGINEERED POROUS AND DENSE REFRACTORIES

High temperature processes are of great importance as they are widely applied in the manufacture of commodities, consumer goods and advanced materials. For these processes to be possible, the thermal environment in which they occur must consist of materials with special features, called refractories, for which their structure at different scales, nano to micro, influence directly their thermal and mechanical performance. The development of high-performance advanced refractory ceramics has been using techniques of theoretical modelling of the materials properties in order to correlate these features, making it possible to improve their performance. This trend is based on the use of computational tools, such as numerical simulation, to evaluate the impact of different structural characteristics on the properties of materials. Thus, the main goal of the present thesis was to use different numerical methods in order to assist the microstructure design of refractory materials for structural and thermal insulation applications. The impact of different microstructural descriptors, such as pore size and distribution, was evaluated for the thermal and mechanical properties of thermal insulating ceramic foams. It was observed the existence of an optimum pore size in the 0.5 to 3.0 μm , range which reduces the effective thermal conductivity of these materials to a minimum for temperatures above 1000 °C. In the case of structural materials, it was also developed a bioinspired refractory with engineered microstructure presenting high mechanical performance at room ($\sigma_f = 672.0 \text{ MPa}$ and $K_{IC} = 7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) and high temperature ($\sigma_f = 350.0 \text{ MPa}$ and $K_{IC} = 6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 1200 °C. The development and characterization of this latest material was carried out in conjunction with the Zurich Federal Institute of Technology (ETHz) and Imperial College London. Additionally, thermo-optical simulations were used to evaluate the thermal performance of these structures for a likely application as thermal barriers.

Keywords: nacre; bioinspired; thermal insulation; ceramic; refractories; mechanical properties.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

MOREIRA, M.; PELISSARI, P. I. B. G. B.; PARR, C.; WOHRMEYER, C.; PANDOLFELLI, V. C. Data mining on technical trends and international collaborations in the refractory ceramic area, **Ceramics International**, pp. 0–9, 2017.

PELISSARI, P. I. B. G. B.; ANGÉLICO, R. A.; SALVINI, V. R.; VIVALDINI, D.; PANDOLFELLI, V. C. Analysis and modeling of pore size effect on thermal conductivity of alumina foams for high temperatures, **Ceramics International**, pp. 13356-13363, 2017.

PELISSARI, P. I. B. G. B.; BOUVILLE, F.; GIULIANI, F.; DA LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C.; SAIZ, E.; STUDART, A. R. Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications, **Journal of the European Ceramic Society**, pp. 2186-2193, 2018.

SANTOS, M. F.; MOREIRA, M. H.; CAMPOS, M. G. G.; PELISSARI, P. I. B. G. B.; ANGÉLICO, R. A.; SAKO, E. Y.; SINEMA, S.; PANDOLFELLI, V. C. Enhanced numerical tool to evaluate steel ladle thermal losses, **Ceramics International**, pp. 12831-12840, 2018.

PELISSARI, P. I. B. G. B.; BOUVILLE, F.; PANDOLFELLI, V. C.; STUDART, A. R. Refractory interphase and its role on the mechanical properties of boron containing nacre-like ceramic, **Submetido a Journal of the European Ceramic Society**, 2019.

x

SANTOS, D. P.; PELISSARI, P. I. B. G. B.; SALUMÃO, B., MOREIRA, M.; LEIVA, D.; DE MELLO, R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Analysis on the use of computational intelligence optimization methods in materials science and engineering, **Submetido a Ceramics International**, 2019.

LISTA DE PRÊMIOS

JECS TRUST BEST PAPER AWARD 2017-2019, “Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications”.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxxii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Processos de alta temperatura	1
1.2 Materiais para aplicações em alta temperatura.....	4
1.3 Tendências tecnológicas na área de materiais refratários tradicionais	8
2. OBJETIVOS.....	13
3. JUSTIFICATIVAS	15
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 Propriedades térmicas dos materiais.....	17
4.2 Isolantes térmicos para alta temperatura.....	29
4.3 Cerâmicas refratárias estruturais.....	37
5.2 Mecanismo de tenacificação em materiais cerâmicos	40
4.4 Materiais naturais.....	46
4.5 Compósitos bio-inspirados.....	54
5. MATERIAIS E MÉTODOS	67
5.1 Obtenção de propriedades efetivas de estruturas porosas de espumas cerâmicas via simulação computacional	67

5.1.1	Avaliação das propriedades térmicas efetivas de estruturas porosas de espumas cerâmicas	67
5.1.2	Avaliação das propriedades mecânicas de estruturas porosas de espumas cerâmicas	68
5.2	Obtenção das propriedades de cerâmicas bio-inspiradas densas via simulação computacional	70
5.2.1	Avaliação do comportamento térmico cerâmicas com estruturas bio-inspiradas	70
5.3	Síntese de cerâmicas densas bio-inspiradas	71
5.4	Técnicas de caracterização	73
5.4.1	Densidade e porosidade aparente	73
5.4.2	Dilatometria	74
5.4.3	Difração de raios X	74
5.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	75
5.4.5	Análise de composição e orientação cristalográfica da microestrutura	75
5.4.6	Microindentação	75
5.4.7	Nanoindentação	76
5.4.8	Resistência mecânica	76
5.4.9	Tenacidade ao início de propagação de trinca	77
5.4.10	Microscopia ótica	78
5.4.11	Medidas de curva R	79
5.4.12	Propriedades mecânicas em alta temperatura	79
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
6.1	Projeto de microestruturas porosas para isolamento térmico em alta temperaturas	81

6.1.1	Avaliação da capacidade de predição dos modelos teóricos e semi-empíricos.....	83
6.1.2	Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de espumas cerâmicas em altas temperaturas	85
6.1.2.1	Influência do tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas com distribuições monomodais.....	85
6.1.2.2	Influência da distribuição e tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas.....	90
6.1.2.3	Influência da distribuição espacial e tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas.....	102
6.1.2.4	Diretrizes para a otimização da condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas a serem aplicadas como isolantes térmicos.....	110
6.1.3	Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho mecânico de espumas cerâmicas	111
6.1.3.1	Estudo de convergência do modelo micro mecânico.....	112
6.1.3.2	Influência da porosidade e tamanho de poro nas propriedades mecânicas de espumas cerâmicas	114
6.1.3.3	Influência da porosidade, tamanho de poro e interconexões na distribuição de tensões em espumas cerâmicas.....	119
6.1.3.4	Diretrizes para a otimização das propriedades mecânicas de espumas cerâmicas a serem aplicadas como isolantes térmicos.....	126
6.2	Projeto de microestruturas densas bio-inspiradas na madrepérola para aplicações em altas temperaturas.....	127
6.2.1	Projeto de microestruturas densas para isolamento térmico em altas temperaturas.....	128
6.2.2	Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de materiais cerâmicos com estrutura bio-inspirada	

6.2.3	Otimização da refletividade de estruturas bio-inspiradas para serem aplicadas em alta temperatura como barreiras térmicas.....	140
6.2.4	Otimização da condutividade térmica efetiva de refratários bio-inspirados	142
6.3	Desenvolvimento de um material cerâmico bio-inspirado para aplicações em alta temperatura.....	143
6.3.1	Desenvolvimento e caracterização dos refratários bio-inspirados	144
6.3.2	Influência da interfase no desempenho mecânico dos refratários bio-inspirados.....	163
6.3.3	Desenvolvimento de uma nova metodologia de cálculo de curva R para os refratários bio-inspirados	181
6.3.3.1	Curvas de resistência ao crescimento de trinca	185
6.3.3.2	Cálculo do trabalho na propagação de trinca.....	187
6.3.3.3	Metodologia para avaliação de curvas de resistência a propagação de trincas	188
6.3.3.4	Avaliação numérica da Integral J via método dos elementos finitos	190
6.3.3.5	Validação da metodologia proposta.....	192
6.3.3.6	Curvas de resistência ao crescimento de trincas para os refratários bio-inspirados.....	195
7.	CONCLUSÕES.....	205
8.	TRABALHOS FUTUROS.....	207
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	209
	APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN (BTE)..	229
	APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE RADIAÇÃO (RTE)	233
	APÊNDICE C – APROXIMAÇÃO DIFUSIVA DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR RADIAÇÃO	239

APÊNDICE D – TEORIA DE MIE.....	243
APÊNDICE E – TEORIA DA ELASTICIDADE LINEAR	245
APÊNDICE F – MECÂNICA DA FRATURA.....	249
APÊNDICE G – APROXIMAÇÃO DOS DIPOLOS DISCRETOS.....	253
APÊNDICE H – MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS.....	257
APÊNDICE I – INFLUÊNCIA DOS DESCRITORES MICROESTRUTURAIS DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HETEROGENEA NA DETERMINAÇÃO DE VOLUMES ELEMENTARES REPRESENTATIVOS DE CERÂMICAS POROSAS	261
APÊNDICE J – METODOLOGIA PARA ESTIMAR OS PARÂMETROS TERMOTICOS DE ESTRUTURAS LAMELARES	267
APÊNDICE K – SOFTWARE DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DIRETA DE VOLUMES ELEMENTARES REPRESENTATIVOS DE ESTRUTURAS CERÂMICAS POROSAS BASEADA NO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS PARA AVALIAR PROPRIEDAES MACRO MECÂNICAS DESTES MATERIAIS.....	281
APÊNDICE I – SOFTWARE PARA AVALIAÇÃO DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARES DE ESTRUTURAS POROSAS.....	291

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processos industriais que apresentam etapas que envolvem alta temperatura.	1
Figura 2 - Corte da secção transversal ilustrativa de uma panela de aciaria [5].	3
Figura 3 - Secção transversal de uma aleta de turbina mostrando a estrutura desta [7].	6
Figura 4 - Mapa de propriedades de Ashby de resistência mecânica versus tenacidade [9].	7
Figura 5 - Evolução do número total de publicações entre 1985 e 2015 na área de cerâmicas e subgrupos selecionados [10].	9
Figura 6 - Evolução temporal da citação de palavras chaves relativas à simulação em artigos publicados [10].	11
Figura 7 - Esquema ilustrativo de uma rede cristalina segundo o modelo de Debye [36].	18
Figura 8 - Calor específico do GaAs calculado via modelo que inclui dispersão de fônons óticos e acústicos [18].	19
Figura 9 - Imagem ilustrativa da propagação de uma onda eletromagnética em um meio que apresente absorção e espalhamento de luz.	23
Figura 10 - Coeficientes de absorção e espalhamento para zircônia estabilizada com ítria (PSZ) [33].	27
Figura 11 - Intensidade de emissão espectral de um corpo negro para diferentes temperaturas. Adaptado de [19].	28
Figura 12 - Micrografia da microestrutura de um isolante a base de fibra cerâmica [37].	30
Figura 13 - Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura da microestrutura de uma espuma cerâmica [40].	32

Figura 14 - Imagens 3D de tomografia de microestruturas de espumas cerâmicas obtidas pelo método tradicional (à direita) e com a utilização do espumometro (à esquerda) [41].	33
Figura 15 - Micrografia da estrutura de um aerogel de $MgAl_2O_4$ [42].	34
Figura 16 - Condutividade térmica de diferentes classes de isolantes térmicos para alta temperatura [42].	35
Figura 17 - Curvas esquemáticas de tensão versus deformação para materiais frágeis e dúcteis.	38
Figura 18 - Concentrador de tensão elíptico no interior de um material sendo solicitado em tração (modo I) [45].	39
Figura 19 - Imagem ilustrativa dos diferentes mecanismos de tenacificação que podem ocorrer em um material quando solicitado mecanicamente em tração [9].	41
Figura 20 - (a) Curvas de resistência ao crescimento de trincas para diferentes materiais (hexoloy AS e ABC-SiC) com diferentes tamanhos de entalhe da amostra ensaiada e (b) imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a interação da trinca com a microestrutura [9].	42
Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um compósito de matriz cerâmica com orientação de fibras em 2 dimensões [21].	44
Figura 22 - Curva de tensão versus deformação para um CMC com reforço em 2D solicitado em flexão 3 pontos na direção da orientação das fibras à temperatura ambiente (RT) e alta temperatura (1200 °C) [51].	45
Figura 23 - (a) Esquema ilustrativo da estrutura da madrepérola e imagens de MEV da microestrutura da madre pérola mostrando detalhes em diferentes escalas: (b) secção transversal da madrepérola, (c) superfície de fratura elucidando a presença de pontos de aragonita entre as plaquetas e (d) secção transversal mostrando pontes de aragonita, interlayer orgânico e plaquetas [53].	48

- Figura 24 - Imagem obtida por MEV de uma trinca propagando na microestrutura da madrepérola quando esta é solicitada em tração na direção da orientação de alinhamento das plaquetas de carbonato de cálcio (setas laranjas) [54]...... 49
- Figura 25 - Imagem ilustrativa dos diferentes mecanismos de tenacificação relacionados com as características estruturais da madrepérola [54]...... 50
- Figura 26 - Mapa de propriedades de compósitos bio-inspirados na estrutura da madrepérola em função de parâmetros estruturais [55]. 51
- Figura 27 - (a) Curva ilustrativa de tensão deformação obtidas a partir de simulação computacional via elementos finitos elucidando a falha de cada componente estrutural da madre pérola e (b) volume elementar representativo da estrutura da madrepérola mostrando os diferentes constituintes estruturais [56]. 53
- Figura 28 - (a) Secção transversal de compósito bio-inspirado mostrando o alinhamento das plaquetas obtido, (b) curva de tensão versus deformação em função da fração volumétrica de plaquetas de alumina e (c) curva de tensão versus deformação comparando o comportamento mecânico de diferentes materiais naturais e dos compósitos bio-inspirados [57]. 55
- Figura 29 - Detalhes da microestrutura dos compósitos bio-inspirados: (a) estrutura lamelar, (b) estrutura brick and mortar, (c) detalhes da rugosidade superficial da fase frágil do compósito (alumina) e (d) imagem mostrando uma ponte de alumina ligando duas diferentes plaquetas de alumina. Comparativo de propriedades mecânicas dos diferentes compósitos bio-inspirados e seus constituintes: (e) resistência mecânica e (f) tenacidade ao início de propagação de trinca (K_{Ic}) [58]...... 57
- Figura 30 - (a) Gráfico ilustrativo da predominância dos mecanismos de alinhamento de plaquetas de alumina funcionalizadas com nano partículas super paramagnéticas (Fe_3O_4) em função do campo magnético e tamanho de partícula. (b) Micrografias do alinhamento magnético das plaquetas de alumina responsivas magneticamente em função de campos magnéticos com intensidade crescente (esquerda para direita). (c) Gráfico ilustrativo da predominância dos mecanismos de alinhamento de fibras curtas funcionalizadas

com nano partículas super paramagnéticas (Fe_3O_4) em função do campo magnético e tamanho de partícula. (d) Micrografias do alinhamento magnético de fibras curtas responsivas magneticamente em função de campos magnéticos com intensidade crescente (esquerda para direita). (e) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura ilustrando a adsorção das nano partículas super paramagnéticas na superfície de plaquetas de alumina e (f) dependência da resposta das plaquetas de alumina ao campo magnético em função da fração de área superficial de cobertura das nano partículas super paramagnéticas [59].

..... 58

Figura 31 - Esquema ilustrativo e imagem de microscopia eletrônica de varredura de compósitos de alumina e poliuretano com diferentes alinhamentos: (a) e (f) plaquetas totalmente alinhadas em duas direções obtidas por sedimentação, (b) e (g) plaquetas totalmente alinhadas em uma direção devido a campo magnético estático e unidirecional, (c) e (h) plaquetas parcialmente alinhadas em duas direções em diferentes camadas de alinhamento, (d) e (i) plaquetas alinhadas parcialmente em duas direções e (e) e (j) plaquetas totalmente alinhadas em duas direções devido a campo magnético girante [59].

..... 60

Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de diferentes características estruturais em diferentes escalas da madrepérola (imagens superiores) e do compósito cerâmico nacre-like alumina (imagens inferiores) [60].

..... 61

Figura 33 - Mapa de propriedades de tenacidade a fratura versus resistência mecânica para diferentes compósitos a base de alumina [60].

..... 62

Figura 34 - Tipos de microestruturas bio-inspiradas possíveis de se obter com a utilização da rota de processamento Magnetically Assited Slip Casting (MASC). Compósitos cerâmica/polímero, cerâmica/metálico e cerâmica/cerâmica ordenados de cima para baixo [63].

..... 64

Figura 35 - Fluxograma da rota de processamento utilizada para a manufatura das amostras bio-inspiradas.

..... 72

Figura 36 – Ilustração da condutividade térmica efetiva e a contribuição dos principais mecanismos de transferência de calor em função da temperatura [77].

..... 82

- Figura 37 – Condutividade térmica efetiva experimental e numérica (obtida pelo uso conjunto dos modelos de Litovsky e Rosseland) em função da temperatura para uma espuma cerâmica de alumina com 71,2 % de porosidade [77]. 84
- Figura 38 - Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro (para distribuições monomodais) para (a) diferentes materiais que compõem a matriz de espumas cerâmicas à 1500 °C e com 70 % de porosidade, (b) para espumas cerâmicas de alumina ($n = 1.76$) com 70 % de porosidade e diferentes temperaturas (comprimentos de onda do pico de emissão) e (c) para espumas de alumina à 1800 °C com diferentes porosidades [77]. 87
- Figura 39 – Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas (a) de alumina com porosidade de 70 % em diferentes temperaturas e (b) de alumina, mulita e sílica fundida com 70 % de porosidade em 1500 °C [77]. 89
- Figura 40 – Imagem ilustrativa das distribuições normal e log-normal com um valor médio de 5,0 u.a. e mesma variância (0,5 u.a.) 91
- Figura 41 – (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições log-normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições log-normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C. 93
- Figura 42 – (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade à 1500 °C. 95
- Figura 43 - (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina seguindo distribuições normal e log-normal com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas

de alumina, seguindo distribuições normal e log-normal com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C. 97

Figura 44 – (a) Modelo geométrico para simulações térmicas baseada no método dos elementos finitos para distribuição de poros monomodais e regulares com 60 % porosidade (Modelo 1). Fluxo de calor apenas na direção x . (b) Distribuição especial de poros do modelo geométrico utilizado para simulações térmicas baseada no método dos elementos finitos considerando uma distribuição trimodal com porosidade de 86,6 % (Modelo 2). (c) Detalhes da região expandida [77]. 99

Figura 45 – (a) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro para distribuições monomodais de espumas cerâmicas de alumina com diferentes porosidade avaliadas pelo modelo 1 baseado no método dos elementos finitos e pelo método analítico à 1500 °C. (b) Condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas de alumina com 86,6 % de porosidade à 1500 °C. Os diâmetros d_1 , d_2 e d_3 referem-se ao tamanho de poro de cada moda da distribuição ($d_1 = 1.00 f$, $d_2 = 0.10 f$ e $d_3 = 0.05 f$, onde f é um fator de escala) [77]. 100

Figura 46 – Exemplo de volume elementar representativo (VER) com 30,0 % de porosidade e distribuição monomodal contendo 100 poros obtida a partir do pacote de simulação por elementos discretos YADE-DEM (apêndice I). 103

Figura 47 – Estudo da dependência da função de distribuição de pares com o número de poros no volume elementar representativo para espumas cerâmicas. 104

Figura 48 – Função de distribuição de pares de volume elementares representativo com diferentes porosidades. 105

Figura 49 – Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com diferentes porosidades em 1000 °C obtidos pela aproximação de dipolos discretos. 107

Figura 50 – Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade em 1000 °C obtidos pela aproximação de dipolos discretos. 108

Figura 51 - Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro de espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade em 1000 °C calculada por diferentes modelos de interação da radiação com a matéria.....	109
Figura 52 – Desvio percentual da energia elástica armazenada no volume elementar representativo, relativo à simulação mais refinada, em função do número de elementos utilizados na simulação mecânica.....	113
Figura 53 – Módulo de Young em função da porosidade para espumas cerâmicas de alumina para dois tamanhos de poro distintos: 10,0 μm e 5,0 μm	115
Figura 54 – Campo de deslocamento dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 1 μm de diâmetro de poro e diferentes porosidades: (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 40 % e (d) 50 %.....	117
Figura 55 – Energia elástica armazenada relativa para o VER com 10 % de porosidade, para espumas cerâmicas de alumina com 1,0 μm de diâmetro de poro e diferentes porosidades	118
Figura 56 – Histograma de frequência das tensões de Von Mises para volumes elementares representativo com poros de 1 μm e diferentes porosidades.	120
Figura 57 – Histograma de frequência de tensões Von Mises dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 54,0 % de porosidade e diferentes tamanhos de poro.....	121
Figura 58 – Histograma de frequência de tensões Von Mises dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 19,0 % de porosidade e diferentes tamanhos de poro.....	124
Figura 59 – Histograma de frequência das tensões de Von Mises para volumes elementares representativo com poros de 1 μm e diferentes porosidades.	125
Figura 60 – Volume elementar representativo dos refratários bio-inspirados para simulação da interação da radiação térmica com a estrutura do material.....	129
Figura 61 – Comparativo da condutividade térmica por radiação pelo modelo de Rosseland obtidos pelo método baseado na aproximação de Fresnel e aproximação dos dipolos discretos para um refratário bio-inspirado contendo	

plaquetas de alumina com 1,0 μm de espessura e 0,1 μm de interfase de borato de alumínio à 1800 °C.	131
Figura 62 – (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função dos índices de refração das plaquetas e interfase para plaquetas com espessura de 0,6 μm e interfase de 0,1 μm	133
Figura 63 - (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função da espessura das plaquetas de zircônia e interfase de sílica.	135
Figura 64 - (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função da espessura das plaquetas de carbetto de silício e interfase de sílica.	137
Figura 65 – Transmitância cumulativa em função da espessura do material para o sistema bio-inspirado composto de zircônia e sílica.	138
Figura 66 - Transmitância cumulativa em função da espessura do material para o sistema bio-inspirado composto de alumina e borato de alumínio para os casos de (a) plaquetas e interfase com espessuras constantes e (b) com espessuras aleatórias.	139
Figura 67 – Esquema ilustrativo do design de experimentos realizado (fatorial completo) elucidando todos os níveis considerados de cada fator.	140
Figura 68 – (a) Etapas do processo de síntese de cerâmicas bio-inspiradas na madrepérola obtidas pela rota de processamento “Magnetically Assisted Slip Casting”. (b-e) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura dos materiais em diferentes etapas do processo: (b) plaquetas de alumina funcionalizadas, (c) e (d) seção transversal perpendicular ao alinhamento magnético dos corpos verdes, e (e) seção transversal do refratário bio-inspirado contendo boro em sua composição [101].	145
Figura 69 – Micrografias, obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, das características microestruturais dos refratários bio-inspirados (esquerda) e madrepérola (direita) em diferentes escalas. Imagens da madrepérola adaptados da referência [60].	147

Figura 70 – Densidade (pontos vermelhos) e porosidade aparente (pontos pretos) dos refratários bio-inspirados em função da quantidade de ácido bórico utilizado na síntese.....	148
Figura 71 – Difratomogramas de raios X dos refratários bio-inspirados com diferentes quantidades de ácido bórico utilizado na síntese.....	149
Figura 72 – Resistência mecânica dos refratários bio-inspirados em função da quantidade de ácido bórico utilizado na síntese.....	150
Figura 73 – Resistência mecânica dos refratários bio-inspirados com 1,5 % em massa de ácido bórico em função do percentual de nano partículas de alumina utilizadas na síntese.....	151
Figura 74 – Caracterização mecânica e estrutural dos refratários bio-inspirados: (a) Mapa de orientação cristalográfica da secção transversal obtida EBSD e (b) figura de polos descrevendo a orientação cristalográfica dos grãos de alumina no refratário bio-inspirado contendo a fase borato de alumínio. (c) Difrátograma de raios X de amostra em forma de pó dos refratários bio-inspirados. (d) Mapa de composição da secção transversal do refratário bio-inspirado contendo boro. (e) Mapa de cores de módulo de Young local e (g) histogramas de frequência destes para uma rede de 225 nanoindentações realizadas na secção transversal dos refratários bio-inspirados [101].	153
Figura 75 – Propriedades macro mecânicas dos refratários bio-inspirados em temperatura ambiente: (a) resistência mecânica mensurada em flexão em 3 pontos e (b) curva de força versus deslocamento dos ensaios com amostras entalhadas. Os números presentes em (b) correspondem à: 1 – iniciação da propagação de trinca onde é calculada o K_{Ic} ; 2 – final da propagação estável de trinca, onde é calculada o K_{Ipb} ; e 3 – propagação instável de trinca. (c) Tenacidade ao início de propagação de trinca (K_{Ic}) e no pico de tensão (K_{Ipb}) obtidos com amostras entalhadas. (d-f) Secções transversais da amostra entalhada de refratário bio-inspirado contendo borato de alumínio com diferentes tamanhos de trinca durante o experimento de flexão em 3 pontos. (g-i) Mecanismos de tenacificação na microescala: (g) bridging, (h) crack branching e (i) deflexão [101].	156

Figura 76 – Propriedades macro mecânicas dos refratários bio-inspirados com e sem interfase de borato de alumínio em alta temperatura: (a) resistência mecânica e (b) tenacidade a fratura no pico de tensão (K_{Ipb}). (c) Curvas de força versus deslocamento das amostras entalhadas testadas em diferentes temperaturas. (d-f) Secção transversal da amostra entalhada do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio após a fratura em diferentes temperaturas. (g-i) Início de propagação de trinca e mecanismos de tenacificação na microescala das amostras de refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio: (h) crack branching e bridging, e (i) deflexão de trinca. Adaptado de [101]. 160

Figura 77 – (a) Tenacidade a fratura considerando o pico de tensão (K_{Ipb}) como função da resistência mecânica para diferentes compósitos de alumina a temperatura ambiente e a 1200 °C. (b) Resistência mecânica específica como função da temperatura de testes para diferentes metais e compósitos cerâmicos [101]. 162

Figura 78 – Resistência mecânica (barra vazia) e tenacidade a fratura (barra preenchida) dos refratários bio-inspirados. (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos refratários bio inspirados (b) sem interfase de borato de alumínio e (c) com interfase (escala de magnificação de 20 μm) [115]. 164

Figura 79 – (a) Difratoograma de raios X dos refratários bio-inspirados de amostras na forma de pó, (b) microdeformação calculada a partir da análise de Rietveld e (c) trabalho de fratura obtido a partir da curva de força versus deslocamento para as amostras entalhadas [115]. 167

Figura 80 – Imagens binárias da microestrutura dos refratários bio-inspirados (a) sem e (b) com interfase de borato de alumínio. Transformada rápida de Fourier das imagens binárias obtidas em regiões quadradas com diferentes tamanhos de aresta: (c) 230 μm , (d) 21 μm e (e) 6,7 μm . (f) Perfil de intensidade de pixel ao longo de linhas verticais e horizontais com diferentes comprimentos na imagem apresentada na Figura 80 (a) [115]. 172

Figura 81 – (a) Imagem ilustrativa do experimento de microdureza levando em consideração detalhes relativos ao alinhamento das plaquetas de alumina. (b)

Microdureza Vickers para diferentes cargas e profundidades em função da diagonal média de impressão. As cargas utilizadas nos experimentos acima foram 1000, 500, 100 e 50 g da direita para a esquerda, respectivamente. O indentador utilizados foi orientado paralelamente ao alinhamento magnético das plaquetas de alumina [115].	175
Figura 82 – Influencia da interfase na resistência ao dano local e anisotropia estrutural: (a) comparativo dos valores de microdureza dos refratários bio-inspirados medidos com carga aplicada de 500 g e respectivas imagens da indentação obtidas por microscópio eletrônico de varredura dos materiais (b) sem interfase e (c) com interfase de borato de alumínio. (d) Indentação na microestrutura do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio orientado em um ângulo próximo a 45° com o alinhamento das plaquetas de alumina e (e) anisotropia local ao dano em função do ângulo de orientação da indentação relativo ao alinhamento das plaquetas de alumina [115].	178
Figura 83 –Medidas de dilatometria dos refratários bio-inspirados em direções (a) perpendicular e (b) paralela ao alinhamento magnético das plaquetas de alumina. (c) Resistencia mecânica e (d) tenacidade a fratura (K_{Ipb}) como função da temperatura de materiais baseados na alumina [115].	180
Figura 84 – Imagem ilustrativa de uma trinca superficial de comprimento a_0 , ângulo θ de torção e comprimento c da trinca defletida.	182
Figura 85 – Imagem ilustrativa de um teste de flexão em 3 pontos com as considerações geométricas do espécime ensaiado [162].	184
Figura 86 – Imagem ilustrativa do procedimento de cálculo do trabalho na fratura.	187
Figura 87 – Procedimento para avaliação do tamanho de trinca em um frame específico do vídeo durante a propagação de trinca.	189
Figura 88 – Detalhes da geometria, malha e condições de contorno utilizadas nas simulações via método dos elementos finitos realizadas para o cálculo de curva R dos refratários bio-inspirados.	191

Figura 89 – Taxa de liberação de energia do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio calculada pela simulação numérica baseada no método dos elementos finitos por meio da integral J e pela metodologia proposta. Os valores foram calculados para o último quadro dos vídeos antes do início da propagação instável de trinca.....	194
Figura 90 – Fatores de intensificação de tensões efetivos para as trincas torcidas (direita e esquerda) para os refratários bio-inspirados (a) sem a interfase de borato de alumínio e (b) com a interfase.(Vide observação em negrito no início desta seção).	198
Figura 91 – Fatores de intensificação de tensões efetivos globais calculados para os refratários bio-inspirados sem interfase de borato de alumínio e com a interfase. (Vide observação em negrito no início desta seção).	200
Figura 92 – Taxa de liberação de energia elástica média durante a propagação estável de trinca dos refratários bio-inspirados.	201
Figura 93 – Esquema ilustrativo do procedimento adotado para calcular a projeção da taxa de liberação de energia elástica média.....	202
Figura 94 - Imagem ilustrativa da função de fase de espalhamento (linha tracejada) de uma onda eletromagnética com direção de incidência paralela a seta [28].....	234
Figura 95 - Esquema ilustrativo das relações de ganho e perda de energia de um elemento [28].....	235
Figura 96 - Emissão da radiação por um elemento de volume dV_0 atravessando um elemento de área $d\Omega$ [174].....	240
Figura 97 - Aproximação da solução da RTE para o caso unidimensional resultando na lei de Beer-Lambert.....	241
Figura 98 - Retângulo com entalhe superficial sendo solicitado em tração.....	247
Figura 99 - Modos de abertura de trincas: modo I de abertura, o modo II de cisalhamento e o modo III de rasgamento [45].....	250
Figura 100 - Eficiência de absorção e espalhamento versus o produto do número de onda e o diâmetro da esfera “a” cujo índice de refração é de $1,33 + 0,01i$. O	

painel superior apresenta os valores das eficiências de espalhamento e absorção obtidos com a aproximação de dipolos discretos enquanto os painéis inferiores apresentam os erros relativos as grandezas calculadas em comparação com o obtido pela teoria de Mie [91].	254
Figura 101 - Comparativo dos resultados da função de fase de espalhamento obtidos entre o software MSTM e ADDA para um cluster de 10 esferas dentro de uma esfera matriz com índice de refração de $1,33 + 0,01i$ [179]......	255
Figura 102 - Malha ou mesh de elementos triangulares de um domínio quadrado [70].	258
Figura 103 - Mapa de cores de propriedades obtido com o pacote FeniCS para a resolução da equação de Poisson em um domínio bidimensional utilizando-se o algoritmo da Figura 103 [70]......	259
Figura 104 - Exemplo de algoritmo escrito em Python utilizando o pacote de simulação FeniCS para a resolução da equação de Poisson em um domínio bidimensional quadrado [70]......	260
Figura 105 -Volume elementar representativo dos refratários bio-inspirados de forma a se obter as propriedades termoticas destes.....	267
Figura 106 - Modelagem matemática da teoria de Fresnel onde $R(\lambda)$, $A(\lambda)$ e $T(\lambda)$ são as parcelas de energia da parte refletida, absorvida e transmitida da onda eletromagnética com comprimento de onda λ	268
Figura 107 - Metodologia de cálculo de propriedades termoticas de estruturas lamelares lavando-se em consideração faixas de comprimento de onda.....	269

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais refratários classificados por sua composição e ponto de fusão [6].	4
Tabela 2 - Propriedades aferidas por meio de simulação computacional via elementos finitos [25].	54
Tabela 3 - Propriedades térmicas e mecânicas das fases cristalinas: borato de alumínio e alfa-alumina [32, 33].	65
Tabela 4 - Composições dos compósitos bio-inspirados sintetizados.	73
Tabela 5 - Requisitos geométricos dos espécimes ensaiados em flexão em 3 pontos segundo a norma ASTM C1211-13 [65].	76
Tabela 6 - Requisitos geométricos das amostras ensaiadas em flexão em 3 pontos para as normas ASTM E 399-12 e C 1421-16 [66, 67].	77
Tabela 7 – Características dos volumes elementares representativos para avaliação do impacto do tamanho de poro na distribuição de tensão de espumas cerâmicas de alumina.	123
Tabela 8 – Índice de refração dos precursores cerâmicos para a produção de materiais refratários em função do comprimento de onda [105].	130
Tabela 9 – Resultados dos coeficientes do modelo de regressão obtidos.	141
Tabela 10 – T-stress para uma barra com entalhe superficial em flexão em 3 pontos [163].	184
Tabela 11 – Módulo de Young (E), comprimento do entalhe (a_0), razão entre comprimento do entalhes e espessura da amostra (a_0/W), ângulo de torção das trincas relativo ao plano de tensão principal (θ), ângulo entre as trincas torcidas ($\alpha = 2\theta$) e coeficiente de Poisson (ν) dos refratários bio-inspirados.	193
Tabela 12 – Tenacidade a fratura na iniciação da propagação de trinca obtidos a partir da nova metodologia proposta e pela norma ASTM E399.	196

Tabela 13 – Taxa de liberação de energia média e trabalho na fratura calculados para os refratários bio-inspirados.....	204
Tabela 14 - Vantagens e desvantagens de cada método de resolução da RTE [48].	236

1. INTRODUÇÃO

1.1 Processos de alta temperatura

A sociedade atual apresenta um ritmo acelerado de consumo de produtos industrializados o que demandou o desenvolvimento de rotas de produção de alta eficiência. Tais rotas usualmente apresentam alta complexidade, sendo constituídas de muitas etapas que acabam por agregar alto valor e custo ao produto final. Diversos bens de consumo, assim como commodities, são produzidos por processos que envolvem etapas que ocorrem em alta temperatura [1]. A Figura 1 ilustra este aspecto.



Figura 1 - Processos industriais que apresentam etapas que envolvem alta temperatura.

Todos os processos listados na Figura 1 possuem alguma etapa que ocorre em altas temperaturas, usualmente acima de 1000 °C. Nos casos da

produção do aço, cimento e vidro estas temperaturas são geralmente superiores a 1400 °C.

Para que estes processos sejam possíveis é imprescindível que o ambiente térmico em que ocorrem seja construído com materiais que apresentem alta refratariedade [2]. No projeto do ambiente térmico para um determinado processo, os materiais refratários podem exercer diferentes funções dependendo da sua posição no revestimento refratário. Caso estes materiais desempenhem função estrutural, eles devem ser resistentes e tenazes em grandes faixas de temperaturas [2,3]. Já no caso daqueles que não desempenham papel estrutural outras propriedades de interesse são necessárias, como por exemplo a baixa condutividade térmica em alta temperatura, como é o caso dos isolantes térmicos.

Nos projetos industriais, usualmente são combinados diversos tipos de materiais com diferentes propriedades procurando-se otimizar o processo que ocorre em alta temperatura e conseqüentemente seus custos [4]. Tal diretriz é seguida em diversos setores, como por exemplo na produção do aço, o qual apresenta um dos exemplos mais eloquentes e didáticos para observar o uso de materiais refratários com distintas propriedades. A Figura 2 apresenta uma secção de uma panela de aciaria onde é possível diferenciar diferentes materiais, por suas cores na ilustração, que são utilizados em um processo de alta temperatura.

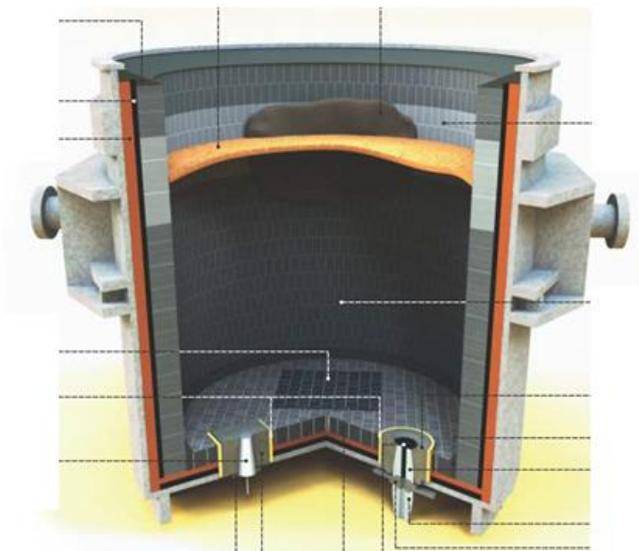


Figura 2 - Corte da secção transversal ilustrativa de uma panela de aciaria [5].

Cada região da panela de aço, Figura 2, apresenta uma combinação de materiais com diferentes propriedades. No caso dos tijolos claros na região superior, eles devem apresentar uma alta resistência a corrosão a determinados tipos de escória, pois estarão em contato direto com estas. Na região inferior, piso, os materiais representados com a cor cinza escuro apresentam alta resistência mecânica e tenacidade devido ao impacto do aço líquido durante o preenchimento da panela. A combinação sinérgica destes diferentes materiais minimiza os custos de produção, aumenta a vida útil da panela de aço e melhora a qualidade do produto final.

Como observado na Figura 2, materiais refratários com diferentes propriedades de interesse são utilizados em distintas regiões devido às características do processo ao qual são empregados. Em aplicações avançadas, como por exemplo, em aviação, um mesmo material deve apresentar propriedades que em geral são concorrentes [7], ou seja, a melhoria de uma destas leva ao detrimento de outras, como é o caso da resistência mecânica, tenacidade a fratura e condutividade térmica. Neste caso, o material refratário utilizado deve ser multifuncional.

A classe de materiais que atendem os requisitos para trabalho à temperatura são denominadas de refratários. Segundo a ASTM C71-12 [2], materiais refratários são definidos como aqueles não metálicos que apresentem alto ponto de fusão e mantenham suas características mecânicas em temperaturas acima de 600 °C [2]. Desta forma, a classe dos materiais cerâmicos, devido as suas características, é largamente utilizada na produção de materiais refratários.

1.2 Materiais para aplicações em alta temperatura

Os materiais refratários usualmente apresentam alta temperatura de fusão e são caracterizados pela sua refratariedade, a qual é a temperatura “máxima de trabalho” que este pode ser utilizado mantendo a sua rigidez [2]. Para aplicações em temperaturas acima de 1000 °C, duas classes de materiais apresentam composições que atendem este requisito sendo eles os metais e as cerâmicas. Ambas classes apresentam candidatos com alta refratariedade como mostra a Tabela 1, a qual os classifica perante sua composição química e ponto de fusão.

Tabela 1 - Materiais refratários classificados por sua composição e ponto de fusão [6].

Composição	Máxima temperatura de trabalho* (°C)	Temperatura de fusão (°C)
Al₂O₃	1500	2050
MgO	1996	2852
ZrO₂	1900	2715
SiO₂	1200	1713
MgAl₂O₄	1490	2135
TiO₂	1290	1823
Ta	1627	3017

W-Rh	1627	3422
Nb-hf-Ti	1627	2477
Ti-Zr-Mo	1627	2350

*Tendo em vista desempenho mecânico

Como visto na Tabela 1 existem diversas composições de materiais com propriedades distintas. Tal variabilidade baliza para quais faixas de temperatura um determinado material pode ser utilizado. Como por exemplo, por a magnésia (MgO) apresentar um ponto de fusão superior que a sílica (SiO₂), ela pode ser utilizada em aplicações com valores de temperatura próximos a 2000 °C.

Mesmo que um material refratário satisfaça os requisitos mecânicos e termo mecânicos, outros são necessários de forma a validar a sua utilização em determinada aplicação. Do ponto de vista químico, o subgrupo de materiais refratários cerâmicos usualmente apresenta melhor desempenho que os metálicos devido a sua inércia química. Assim, os materiais metálicos que apresentam alta refratariedade estão limitados a aplicações onde o processo de corrosão deste seja limitado ou reduzido com a aplicação de uma barreira química, como é o caso das aletas de turbinas [7].

A Figura 3 apresenta uma imagem ilustrativa da secção de uma aleta de turbina elucidando a presença da barreira térmica, a qual é composta por diferentes recobrimentos (*coatings*) com funções específicas. Como pode ser visto na Figura 3, o TBC, o qual é usualmente composto de zircônia estabilizada com ítria, é responsável pela redução efetiva do transporte de calor, o TGO é uma barreira química enquanto o *bond coat* promove a adesão da barreira térmica ao substrato, reduzindo as tensões térmicas no contato entre os diferentes materiais. A barreira térmica é um material multifuncional pois devido ao ambiente de trabalho deve apresentar um bom desempenho térmico e mecânico (resistência mecânica e tenacidade à fratura). Na Figura 3, é possível observar que o TBC apresenta uma microestrutura colunar, a qual é responsável pela melhoria do desempenho térmico do material utilizado. Adicionalmente, pode-se observar o perfil de temperatura (linha vermelha) que a aleta teria quando em operação.

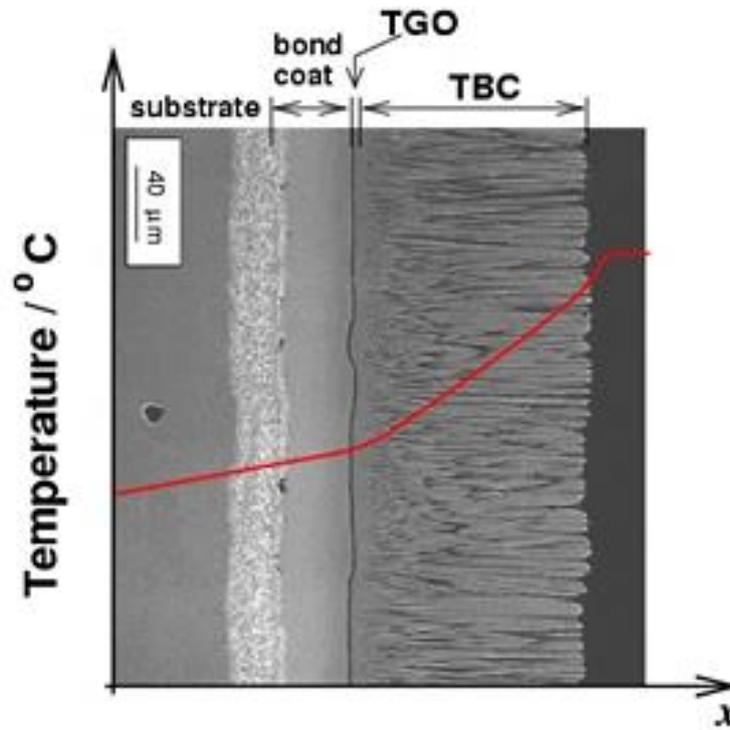


Figura 3 - Secção transversal de uma aleta de turbina mostrando a estrutura desta [7].

Como observado no caso da aleta de turbina, a qual opera em alta temperatura, a combinação de diferentes materiais refratários com diferentes funções é imprescindível. A seleção destes para uma determinada aplicação é muitas vezes uma tarefa desafiadora devido ao grande número de critérios que um material deve atender. Tal dificuldade levou a criação de uma linha de pesquisa, no ramo da ciência e engenharia de materiais, que tenta auxiliar a tomada de decisão na escolha de materiais para diferentes aplicações. Ashby *et al* [8] criaram uma metodologia de seleção de materiais baseada em figuras de mérito e em critérios de seleção, podendo estes ser: mecânico, térmico e ou químico. Desta forma, a escolha de um material para uma determinada aplicação é feita a partir da ordenação dos diferentes critérios de seleção.

Estes são baseados nas propriedades que um material deve apresentar em uma determinada aplicação, podendo estas serem a densidade, a resistência mecânica, a tenacidade, condutividade térmica entre outras de interesse.

Portanto, é possível traçar mapas onde os eixos do gráfico estão relacionados a duas ou três propriedades de interesse e as regiões planares ou volumétricas apontam quais materiais possuem tais requisitos. Assim, após elencar as propriedades que um material deve ter para uma determinada aplicação, o projetista pode selecionar qual é o melhor a partir desses. A Figura 4 apresenta um exemplo onde a resistência mecânica específica e a tenacidade constituem os eixos do gráfico.

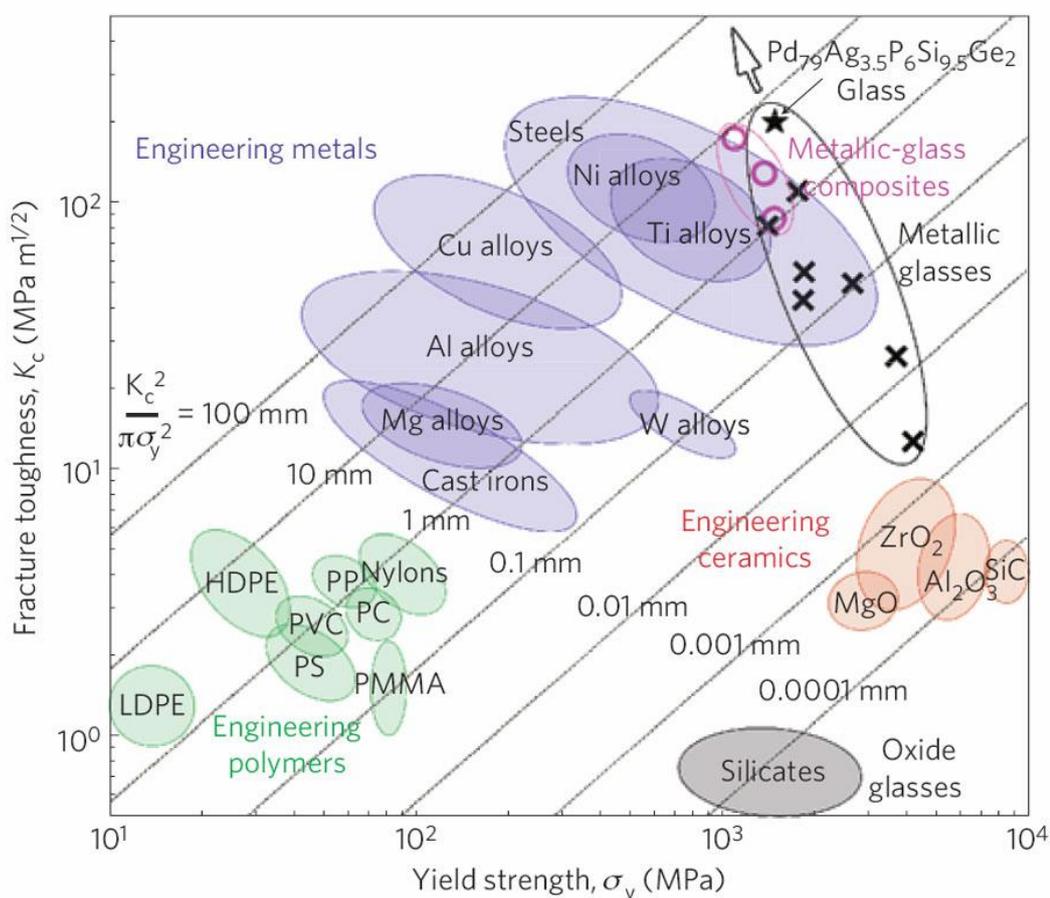


Figura 4 - Mapa de propriedades de Ashby de resistência mecânica versus tenacidade [9].

Muitas vezes no processo de seleção de materiais para uma determinada aplicação pode se chegar à conclusão que perante o rol de possibilidades, nenhum satisfaz todos os requisitos da aplicação. Desta forma, faz se necessário

o desenvolvimento de novos materiais ou mesmo a utilização de outras estratégias para viabilizar o projeto. No caso dos materiais refratários, tal afirmação é uma constante uma vez que os critérios de seleção destes dependem de questões estruturais, térmicas e químicas. Além disso, este universo está em constante transformação devido a pressões ambientais, políticas e econômicas. Portanto, uma análise detalhada das tendências e evolução tecnológica dos materiais refratários se faz necessária de forma a guiar o desenvolvimento de tecnologias bem como novos produtos.

1.3 Tendências tecnológicas na área de materiais refratários tradicionais

A área de refratários é classificada como uma rede complexa uma vez que o desenvolvimento de tecnologia na área depende de muitos fatores, tais como políticos, ambientais e econômicos [10]. Adicionalmente, o perfil dos participantes desta rede complexa é altamente heterogêneo, sendo constituído por centros de pesquisa, indústrias e universidades. A interação resultante de todos estes participantes determina a evolução do desenvolvimento tecnológico, embora as direções futuras geralmente não sejam claras.

O universo dos materiais refratários tradicionais e sua indústria vem sofrendo transformações devido a modernização das plantas siderúrgicas na China bem como a redução na produção de aço em todo o mundo [10]. Adicionalmente, existe uma redução geral na demanda de refratários devido ao seu melhor desempenho o que resulta em um menor consumo específico destes. Outra tendência é o aumento no uso de refratários reciclados devido às pressões econômicas e ambientais [10].

Neste contexto a identificação das tendências globais da tecnologia na área de refratários cerâmicos pode fornecer *insights* para as futuras demandas e tecnologias a serem exploradas. Segundo Moreira *et al* [10], uma das maneiras de se projetar este cenário é pela leitura individual de publicações técnicas e científicas, as quais podem apontar as direções sobre o desenvolvimento e melhorias das tecnologias atuais e futuras. Apesar do universo de materiais refratários cerâmicos ser pequeno quando comparado ao das cerâmicas, o

número total de publicações em revistas científicas que apresentam processo de seleção/avaliação *peer review*, ainda assim é significativo, como mostra a Figura 5, a qual apresenta a evolução do número de publicações em um período de 30 anos.

Desta forma, segundo os autores, a leitura de todas as publicações individuais bem como sua análise constitui-se num laborioso esforço. Adicionalmente, o número de periódicos disponíveis nos últimos anos (a partir dos anos 2000) aumentou em muito as publicações (Figura 5), tornando inviável o ato de coletar e descobrir tendências a partir da leitura de publicações individuais.

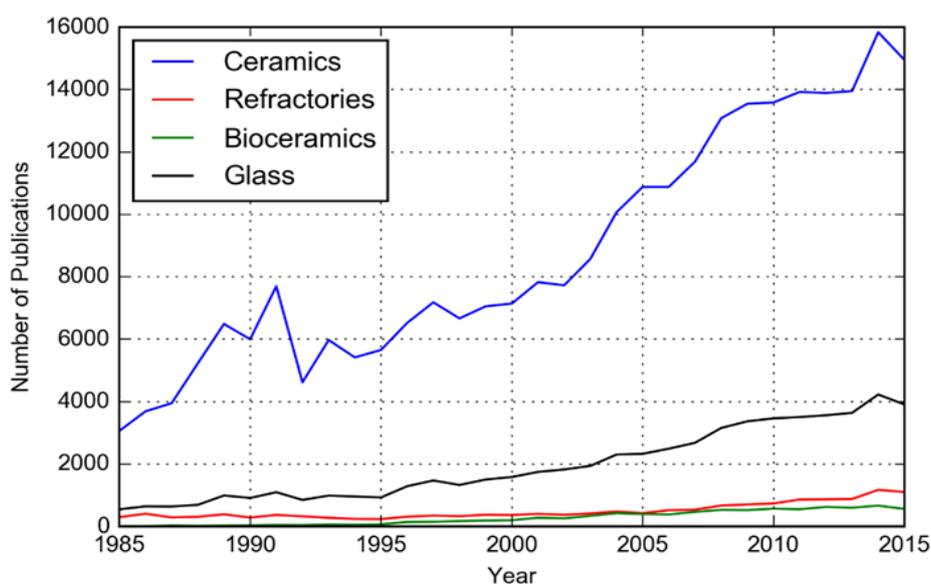


Figura 5 - Evolução do número total de publicações entre 1985 e 2015 na área de cerâmicas e subgrupos selecionados [10].

Recentemente, desenvolvimentos na análise de grande quantidade de dados (*Big data*) possibilitou que esta ferramenta seja utilizada para encontrar tendências a partir de grandes grupos de dados. Uma das aplicações desta análise é o *data mining*, ou seja, a mineração de dados. Deville *et al* [11] mostraram que utilizando esta técnica de coleta na base de dados de

publicações científicas Scopus, diversas tendências e padrões podem ser obtidos para um determinado tópico de interesse. Os autores mostraram interessantes *insights* para a classe dos materiais cerâmicos como um todo e especificamente para as cerâmicas avançadas. Entretanto, faltaram análises aprofundadas sobre outros tópicos específicos, como por exemplo, os materiais refratários.

Moreira *et al* [10] utilizaram a técnica de mineração de dados aliada a análise por meio da teoria de grafos de forma a traçar quais são os líderes em desenvolvimento tecnológico na área de refratários, bem como quais são as possíveis tendências futuras. Os autores analisaram publicações dos últimos 30 anos dos principais *Journals* da área o que possibilitou mapear os principais líderes globais na produção de tecnologia na área de refratários bem como suas interações internacionais. Segundo os autores, uma característica comum a estes líderes é a grande interação internacional com outros grupos de pesquisa o que os permite explorar problemas com maior grau de complexidade. Além disso, os autores mostraram as tendências tecnológicas passadas bem como a percepção de tendência futura para a área. Foi observada a sinergia entre diferentes tipos de simulação computacional e o desenvolvimento tecnológico de refratários.

Tal tendência possui seu cerne no fato de que a simulação computacional pode auxiliar o desenvolvimento tecnológico e de materiais na área de refratários indicando as direções que devem ser seguidas, uma vez que possibilita a simulação numérica da situação real à qual um refratário será exposto. Esta direção é elucidada na Figura 6, a qual mostra a evolução na citação de palavras chave relacionadas à simulação ao longo do período analisado pelos autores.

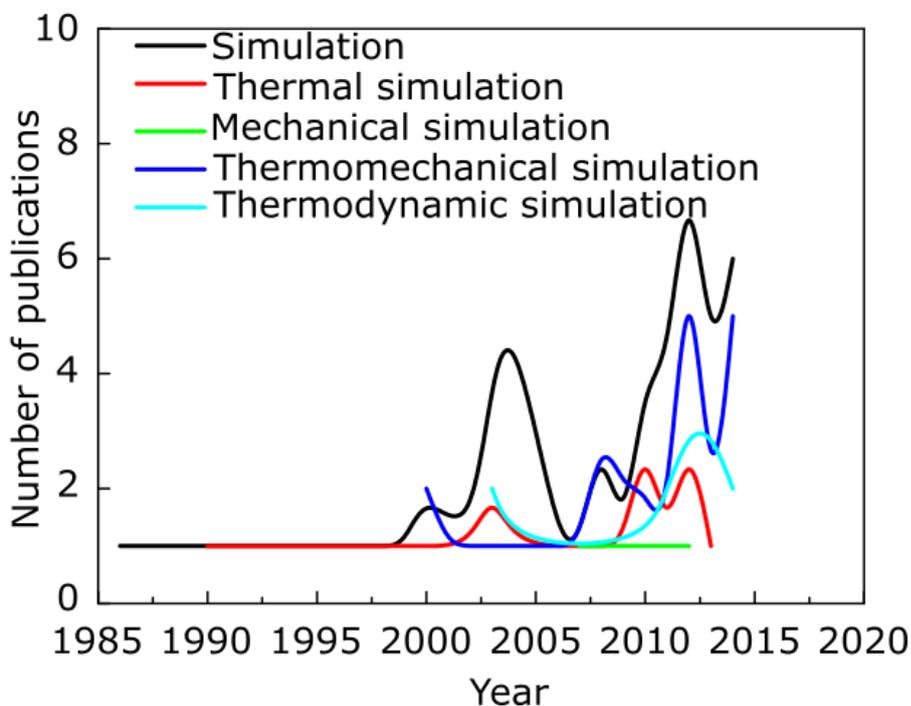


Figura 6 - Evolução temporal da citação de palavras chaves relativas à simulação em artigos publicados [10].

A falta de inovação disruptiva na área de refratários tradicionais nos últimos anos tem impulsionado o desenvolvimento de materiais estruturais avançados por outras vias não tradicionais. Um dos desenvolvimentos mais recentes nas cerâmicas avançadas é decorrente síntese inspirada em materiais naturais, ou seja, os bio-inspirados. Tais materiais mimetizam certas características estruturais, de determinados materiais naturais, as quais apresentam grande influência no desempenho mecânico. O design da estrutura dos materiais baseados nos materiais naturais permite que estes apresentem alto desempenho em duas propriedades mecânicas antagonistas, a tenacidade a fratura e a resistência mecânica.

Além disso, outra tendência muito atual é o desenvolvimento de espumas cerâmicas para serem aplicadas como isolantes térmicos para alta temperatura. O crescente uso e interesse nestes materiais refratários está vinculado a minimização de perdas de calor ou energéticas em alta temperatura. Como os processos de alta temperatura necessitam da manutenção da energia térmica

na faixa requerida, o custo energético está diretamente relacionado a utilização de isolantes térmicos para redução nas perdas de calor. O mercado de isolantes térmicos para alta temperatura vem crescendo a uma taxa de 10 % ao ano desde 2012 com projeção de atingir um valor de faturamento próximo a US\$ 6 bilhões em 2020 [12].

Atualmente, tal mercado é dominado por produtos à base de fibras cerâmica as quais possuem grande passivo ambiental [13]. Desta forma o desenvolvimento e uso de novas classes de isolantes térmicos de forma a substituir os atuais vem crescendo, dentre os quais pode-se destacar as espumas cerâmicas para aplicações em alta temperatura.

Adicionalmente, recentes desenvolvimentos em tecnologias de manufatura aditiva ampliam a possibilidade de síntese e manufatura de estruturas porosas com desempenho otimizado perante diferentes critérios, como mostrado por Minas *et al* [14]. A combinação sinérgica entre manufatura aditiva e metodologias de obtenção de espumas cerâmicas tende a ser uma rota de manufatura de materiais multifuncionais para alta temperatura.

2. OBJETIVOS

Os objetivos da presente tese de doutorado direcionam ao desenvolvimento de ferramentas computacionais para auxiliar o projeto de microestruturas de materiais refratários de alto desempenho térmico e/ou mecânico. Tais ferramentas foram desenvolvidas com foco em dois tipos de materiais específicos: espumas cerâmicas refratárias para isolamento térmico em alta temperatura e refratários bio-inspirados densos como materiais estruturais. Adicionalmente, visa-se a síntese e caracterização de cerâmicas bio-inspiradas densas produzidas em conjunto com o Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETHz) e com a universidade *Imperial College London*.

3. JUSTIFICATIVAS

A análise das tendências tecnológicas da área de materiais cerâmicos refratários tradicionais mostra a estagnação no desenvolvimento de tecnologias disruptivas nos últimos dez anos. Além disso, foi verificada a crescente utilização de simulações computacionais de forma a direcionar o desenvolvimento e pesquisas em materiais refratários. Adicionalmente, duas frentes de pesquisa estão sendo amplamente exploradas devido a seu potencial de aplicação, as quais são: cerâmicas bio-inspiradas de forma a produzir materiais resistentes, rígidos e tenazes, e espumas cerâmicas para sua aplicação como isolantes térmicos em altas temperaturas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Propriedades térmicas dos materiais

Quando em aplicações em alta temperatura, a relação entre os materiais e a energia transferida no sistema é de grande importância uma vez que impacta tanto no comportamento mecânico dos materiais quanto que na estabilidade térmica de sua estrutura. As principais propriedades térmicas dos materiais, as quais caracterizam a sua relação com a transferência de energia por calor em diferentes temperaturas, são: o calor específico, a condutividade térmica e a dilatação térmica linear e volumétrica [15]. A partir destas três principais propriedades é possível estimar os comportamentos térmicos para diferentes faixas de temperatura e condições de ambiente.

Por definição, o calor específico de um material é determinado pela quantidade de calor necessária para que a temperatura de um determinado material varie de 1 °C ou 1 K [15]. Para materiais cristalinos, como é o caso da maioria dos materiais cerâmicos, esta propriedade pode ser estimada pela aproximação teórica proposta por Debye [16]. Apesar da existência de outros modelos teóricos mais completos e complexos, como o proposto por Max Born, a teoria de Debye apresenta resultados precisos quando comparada aos valores experimentais de determinados materiais [16, 17]. Segundo Debye, um sólido cristalino pode ser aproximado por uma rede tridimensional infinita onde os átomos ocupam os pontos da rede. A ligação entre os átomos pode ser aproximada como um potencial harmônico como mostrado na Figura 7.

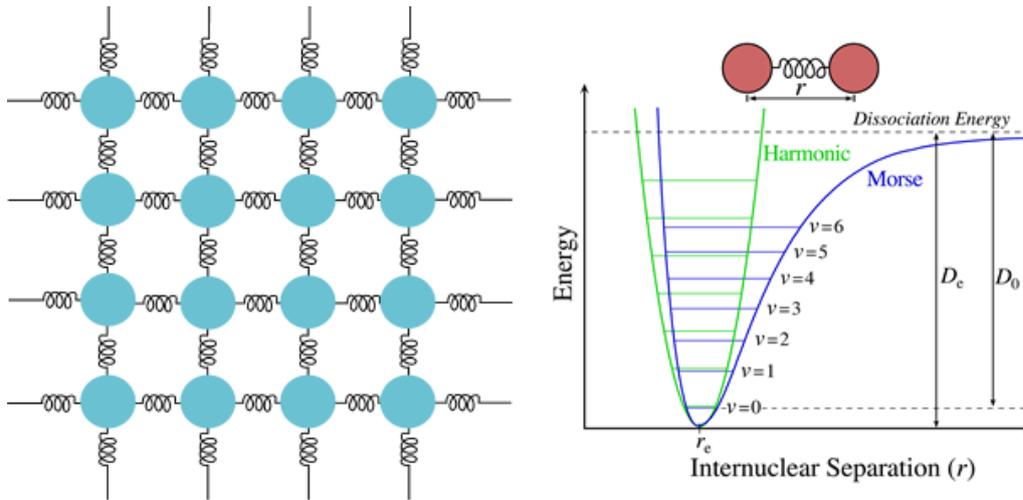


Figura 7 - Esquema ilustrativo de uma rede cristalina segundo o modelo de Debye [36].

Debye utilizou a aproximação mecânico quântica para descrever este sistema complexo e acoplado o que resultou na consideração da quantização dos modos de vibração da rede [16]. Desta forma, ao solucionar as equações diferenciais que descreviam o problema em questão, ele obteve uma expressão que relaciona o calor específico a volume constante com os possíveis modos de vibração da rede. A Equação 1 apresenta a expressão obtida por Debye.

$$\frac{C_V}{Nk_B} = 9 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1)$$

onde N é o número de átomos, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin e T_D a temperatura de Debye [16].

Quando comparado com valores experimentais a teoria de Debye apresenta grande precisão na descrição do comportamento desta propriedade termodinâmica (C_V). Por outro lado, essa não leva em consideração a expansão térmica dos materiais devido a aproximação harmônica do potencial entre os átomos. Um dos grandes trunfos da teoria de Debye foi a consideração dos

diferentes modos vibracionais com distintas frequências discretas, devido a quantização da energia [16]. Tais modos de vibração são denominados fônons.

Os fônons ou modos de vibração de redes cristalinas são consideradas quasi partículas pela mecânica quântica, pois carregam energia [16, 17]. Diversas teorias subsequentes a de Debye bem como simulações computacionais utilizando a equação de transporte de Boltzmann (apêndice A) mostraram que existem três tipos de fônons, sendo eles: óticos, acústicos transversais e longitudinais [18]. Os fônons óticos representam os modos de vibração antissimétricos em relação a átomos adjacentes, ou seja, que não propagam energia [18]. Por outro lado, os fônons acústicos assumem um modo de vibração simétrico em relação a átomos adjacentes. Assim, a contribuição de cada tipo de fônons nas propriedades térmicas dos materiais dependerá de sua densidade de estados e valores de energia para cada material. A Figura 8 apresenta a contribuição de cada tipo de fônons no calor específico dos materiais.

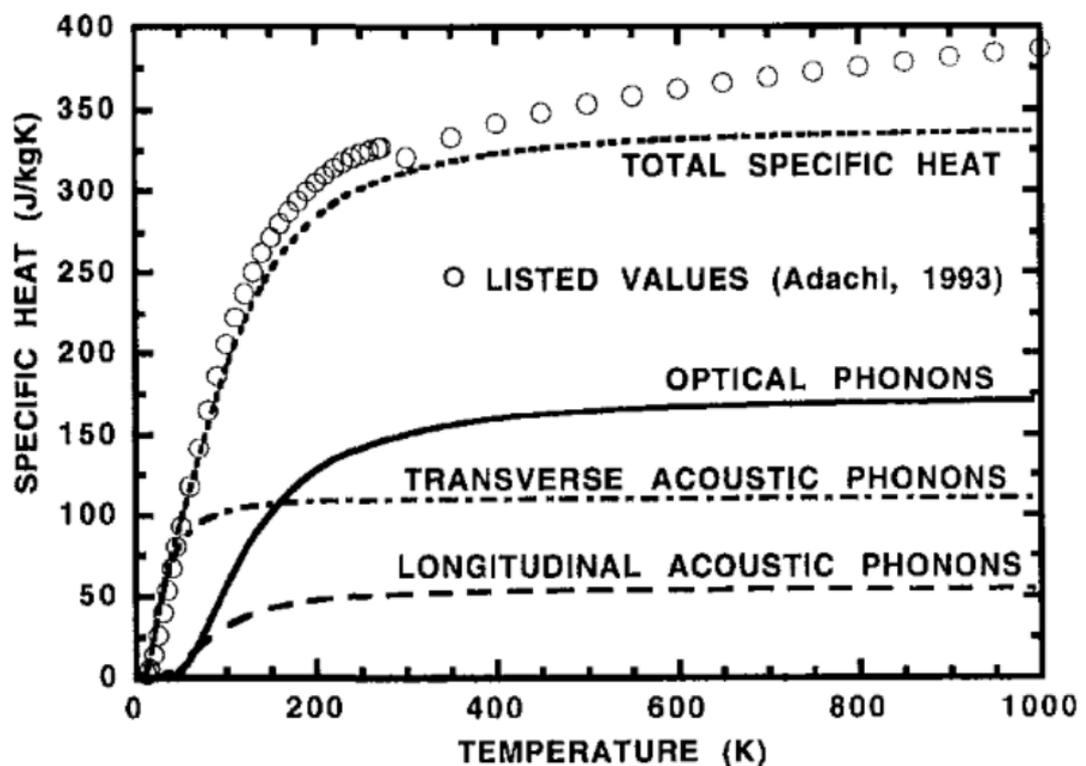


Figura 8 - Calor específico do GaAs calculado via modelo que inclui dispersão de fônons óticos e acústicos [18].

Tão importante quanto a capacidade calorífica específica de um material é a condutividade térmica deste, cuja definição termodinâmica pode ser obtida pela lei de Fourier no estado estacionário (Equação 2), onde para um determinado fluxo de calor em uma dada direção, este provocará uma diferença de temperatura no material [19]. A constante de proporcionalidade entre o fluxo de calor e a diferença de temperatura é denominada a condutividade térmica.

$$\mathbf{q} = -k \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

onde, \mathbf{q} é vetor de fluxo de calor paralelo à direção \mathbf{x} , k é a condutividade térmica do material e dT/dx é o gradiente de temperatura na direção \mathbf{x} .

Nesta aproximação é considerado que o material é homogêneo, isotrópico e que o calor é transportado pelo material. Considerando que o calor seja propagado por condução, os fônons acústicos, que carregam energia vibracional, serão os responsáveis pelo transporte de calor. A propagação dos fônons no material sólido e cristalino depende das propriedades estruturais pois a presença de defeitos induz ao espalhamento e atenuação da propagação destes, resultando assim numa diminuição no valor da condutividade [20]. Diversos autores vêm explorando tal peculiaridade do transporte de calor por fônons para desenvolver materiais estruturados para controlar esta propriedade térmica.

Publicações recentes [21-23] mostraram que o entendimento desta fundamentação teórica permitiu a síntese de materiais nanoestruturados densos com condutividade térmica de 0,047 W/mK, apesar de o material *bulk* apresentar condutividade térmica por condução superior (5 W/mK). Além disso, recentemente pesquisadores conseguiram pela primeira vez produzir um material que apresenta gap de condutividade térmica para uma determinada faixa de energia de fônons, ou seja, foi possível desenvolver um material com gap de condução de calor para uma determinada faixa de temperatura [23]. Adicionalmente, como os parâmetros estruturais determinaram a condutividade térmica em materiais cristalinos estas influenciaram a sua capacidade calorífica.

Porém, em materiais com estrutura heterogênea e complexa as propriedades térmicas dos materiais irão depender de outros modos de transporte de calor.

A condutividade térmica por condução de fônons de um material pode ser obtida pela resolução da *Boltzmann Transport Equation* (BTE) [19-23], onde maiores detalhes podem ser encontrados no apêndice A. De forma a contabilizar os efeitos dos parâmetros estruturais e defeitos presentes na estrutura do material, a aproximação da resolução da BTE por tempos de relaxação pode ser utilizada [20]. Desta forma obtém-se:

$$k_{phonon} = \sum_{polarization} \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{max}} c_p(\omega) v_g(\omega) \Lambda(\omega) d\omega \quad (3)$$

$$\Lambda = v_g(\omega) \tau(\omega) \quad (4)$$

$$\tau^{-1}(\omega) = \sum_{\substack{scattering \\ mechanisms}} \tau_{scattering}^{-1} \quad (5)$$

onde, k_{phonon} é a condutividade térmica por condução de um determinado material, $c_p(\omega)$ o calor específico espectral (depende da frequência do fônon), Λ o caminho livre médio espectral dos fônons, $v_g(\omega)$ a velocidade de grupo ou velocidade de propagação da onda e $\tau(\omega)$ a média geométrica dos tempos de relaxação de cada mecanismo de espalhamento de fônons [20].

Outros modelos semi-empíricos foram desenvolvidos de forma a se obter a condutividade térmica dos materiais cerâmicos a partir de algumas de suas características. Um dos modelos mais robustos e utilizados é o modelo de Litovsky [24], que foi desenvolvido para estimar a condutividade térmica de cerâmicas porosas. Em sua formulação, Litovsky considera as participações da fase sólida e gasosa presente no interior dos poros na condutividade térmica por condução, sendo esta expressada na Equação 6.

$$k_{cond} = k_s M (1 - P)^{3/2} + k_g P^{1/4} \quad (6)$$

onde P é a porosidade do material, k_s é a condutividade térmica da parte sólida, k_g é a condutividade térmica da fase gasosa dentro dos poros e M é o parâmetro de resistência térmica associado aos contornos de grãos e microtrincas, o que geralmente diminui o valor de k_{cond} [24]. Baseado em observações experimentais, Litovsky sugere o valor de $M = 0.55$ para cerâmicas porosas. Já a condutividade térmica da fase gasosa presente no interior dos poros pode ser expressada pela Equação 7.

$$k_g = \frac{k_{atm}}{1 + C \left(\frac{T}{P_{pore} d} \right)} \quad (7)$$

onde k_{atm} é a condutividade térmica do gás que preenche o poro em condições normais de atmosfera, C é a constante relacionada a composição química do gás, T é a temperatura absoluta, P_{pore} é a pressão do gás dentro do poro e d o diâmetro do poro que contém o gás [24].

De uma maneira geral, o transporte de calor nos materiais é dado por três mecanismos de transferência distintos, sendo eles: por condução, convecção e por radiação [25]. Assim, em primeira aproximação a condutividade térmica pode ser escrita como a combinação linear das condutividades relativa a cada mecanismo de transferência de calor, como mostra a Equação 8.

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{conv} + k_{rad} \quad (8)$$

onde, k_{cond} é a condutividade térmica relacionada ao mecanismo de condução (fônons), k_{conv} a condutividade térmica devida ao mecanismo de convecção e k_{rad} a condutividade térmica associada ao mecanismo de radiação [25].

A condutividade por convecção é dada pela fração do material que apresenta uma fase fluída. Uma vez que a densidade dos fluídos é diretamente relacionada a temperatura, quando há gradientes de temperatura em um fluído

haverá diferenças de densidade [26]. Desta forma, ocorre a convecção na parte fluída propiciando tanto o transporte de calor como de massa.

Já a condução de calor por radiação dependerá da interação desta com a estrutura do material [27]. Ao interagir com um determinado material a radiação pode ser refletida, espalhada ou absorvida [27]. O modelamento matemático que permite estimar a condução de calor ou energia por meio da radiação se faz utilizando a *Radiative Transfer Equation* ou equação de transferência de radiação [28]. O apêndice B traz detalhes desta formulação matemática enquanto na presente secção é apresentada apenas linhas gerais das dependências do transporte de calor por radiação. A Figura 9 exemplifica tal fenômeno físico.

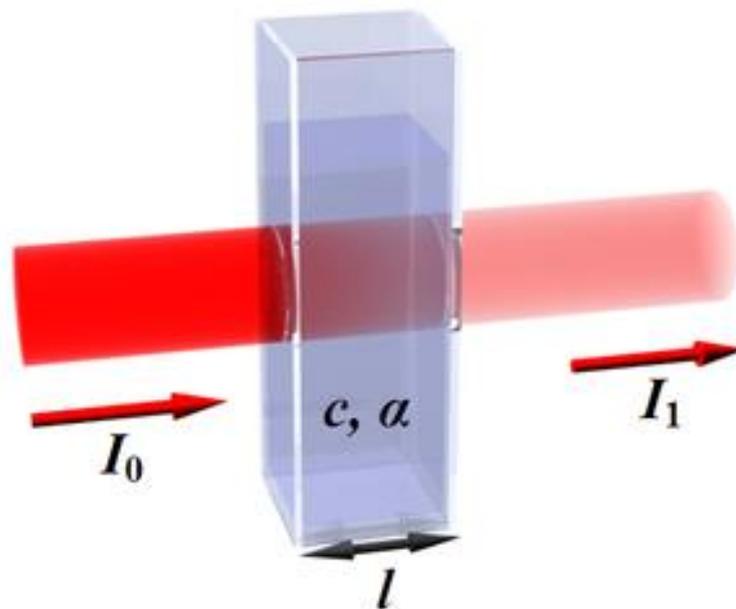


Figura 9 - Imagem ilustrativa da propagação de uma onda eletromagnética em um meio que apresenta absorção e espalhamento de luz.

Para elucidar o que ocorre quando a radiação atravessa um determinado material com o material, a Figura 9 mostra a interação de uma onda eletromagnética incidindo em um material de espessura l com intensidade I_0 . Ao incidir na superfície do material, parte da intensidade da onda eletromagnética

será refletida enquanto outra será transmitida [29]. Uma vez dentro do material, a radiação será absorvida e espalhada. O espalhamento dependerá da modulação espacial do índice de refração interior do material, a qual pode ocorrer devido a presença de defeitos [29]. Devido ao espalhamento da luz e considerando que este seja elástico, ou seja, o comprimento de onda da radiação espalhada é o mesmo que da radiação incidente, esta será dispersa em diferentes direções, as quais dependem da geometria do agente atuante, atenuando assim a intensidade do fluxo de energia na direção da radiação incidente [29].

Quando no equilíbrio termodinâmico, toda a radiação que for absorvida será reemitida em todas as direções atenuando ainda mais o fluxo de energia na direção incidente [29]. No balanço geral, toda a energia transportada deve ser conservada. Desta forma, a interação do material com a radiação quando no equilíbrio termodinâmico não elimina esta última, apenas redistribui a intensidade incidente para outras direções, reduzindo assim o transporte de energia na direção incidente. Assim, a intensidade da onda eletromagnética após interagir com o material pode ser aproximada pela lei de Beer Lambert (equação 9).

$$I_o = e^{-\beta_{extinction} l} \quad (9)$$

onde, I_o é a intensidade da luz incidente no material, l é a espessura do material e $\beta_{extinction}$ é o coeficiente de extinção do material para um determinado comprimento de onda da radiação incidente [29].

Assim, a parcela da condutividade térmica devido a radiação pode ser escrita utilizando-se a aproximação difusiva desenvolvida por Clark [30]. Neste modelo teórico, é considerado que o sistema esteja em equilíbrio térmico e que todo o espalhamento da radiação seja elástico. A equação 10 traz a expressão de Clark para a aproximação difusiva da condutividade térmica por radiação. Maiores detalhes do desenvolvimento desta aproximação podem ser encontrados no apêndice C.

$$k_{rad} = \frac{4}{3} \int_0^{\infty} \frac{n^2(\lambda, T)}{\beta_{extinction}(\lambda, T)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B(\lambda, T)}{n^2(\lambda, T) \beta_{extinction}(\lambda, T)} \right) d\lambda \quad (10)$$

onde, n é o índice de refração espectral do material, $\beta_{extinction}$ é o coeficiente de extinção espectral do material, B é a função de distribuição de intensidade espectral de Planck e λ é o comprimento de onda [30].

Como pode ser visto no apêndice C, a aproximação desenvolvida por Clark leva em consideração a *Radiative Transfer Equation*. Diversos pesquisadores utilizaram esta mesma aproximação difusiva e a modificaram para diferentes aplicações. Um dos modelos teóricos mais proeminentes e utilizados é o modelo de Rosseland [31]. Neste modelo, a principal evolução se deve ao fato de combinar o cálculo do coeficiente de opacidade média desenvolvido por Rosseland com a teoria difusiva da condutividade térmica por radiação desenvolvida por Clark. Desta forma, obtém-se a Equação 11 que relaciona o transporte de calor por radiação com as propriedades dos materiais.

$$k_{rad} = \frac{4 n^2 \sigma T^3}{3 \beta_{Rosseland}} \quad (11)$$

onde, n é o índice de refração do material, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, T é a temperatura dada em Kelvin e $\beta_{Rosseland}$ é o coeficiente de Rosseland o qual é definido por:

$$\beta_{Rosseland}^{-1} = \frac{\int \beta_{extinction}^{-1} \frac{dB(T)d\lambda}{dT}}{\int \frac{dB(T)d\lambda}{dT}} \quad (12)$$

$$\frac{dB}{dT}(T) = \frac{2h^2c^2}{KT^2\lambda^4} \cdot \frac{e^{\frac{hc}{KT\lambda}}}{e^{\frac{hc}{KT\lambda}} - 1} \quad (13)$$

$$\beta_{\text{extinction}}(\lambda) = \beta_{\text{absorption}}(\lambda) + \beta_{\text{scattering}}(\lambda) \quad (14)$$

onde $\beta_{\text{extinction}}$ é o coeficiente de extinção espectral do material, dB/dT é a primeira derivada em função da temperatura da função de distribuição de intensidade espectral de Planck, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda da luz no vácuo e k_B é a constante de Boltzmann [31].

As Equações de 11 a 14 mostram que os coeficientes de extinção espectral e de Rosseland possuem grande impacto na condutividade térmica por radiação dos materiais. Desta forma, quanto maior for o valor destes, menor será a transferência de calor. Como visto nas Equações de 12 a 14, a dependência do coeficiente de Rosseland com o coeficiente de extinção espectral é diretamente proporcional (no caso de um material cinza, ou seja, o índice de refração é constante com relação ao comprimento de onda da radiação), ou seja, quanto maior for o valor dos coeficientes de absorção e espalhamento, maior será o valor do de Rosseland.

Geralmente, os materiais cerâmicos são semitransparentes a radiação na região do infravermelho, ou seja, apresentam um baixo coeficiente de absorção nesta faixa de comprimentos de onda [32]. Assim, o coeficiente de espalhamento representa quase que integralmente o valor do coeficiente de extinção, como pode ser visto na Figura 10, a qual apresenta os valores experimentais destes coeficientes para o caso da zircônia estabilizada com ítria (PSZ) utilizada na manufatura de barreiras térmicas para alta temperatura [33]. Pode-se observar que o fenômeno de espalhamento é cerca de 200 vezes maior que o de absorção em quase toda a faixa de comprimento de onda, para este caso em particular.

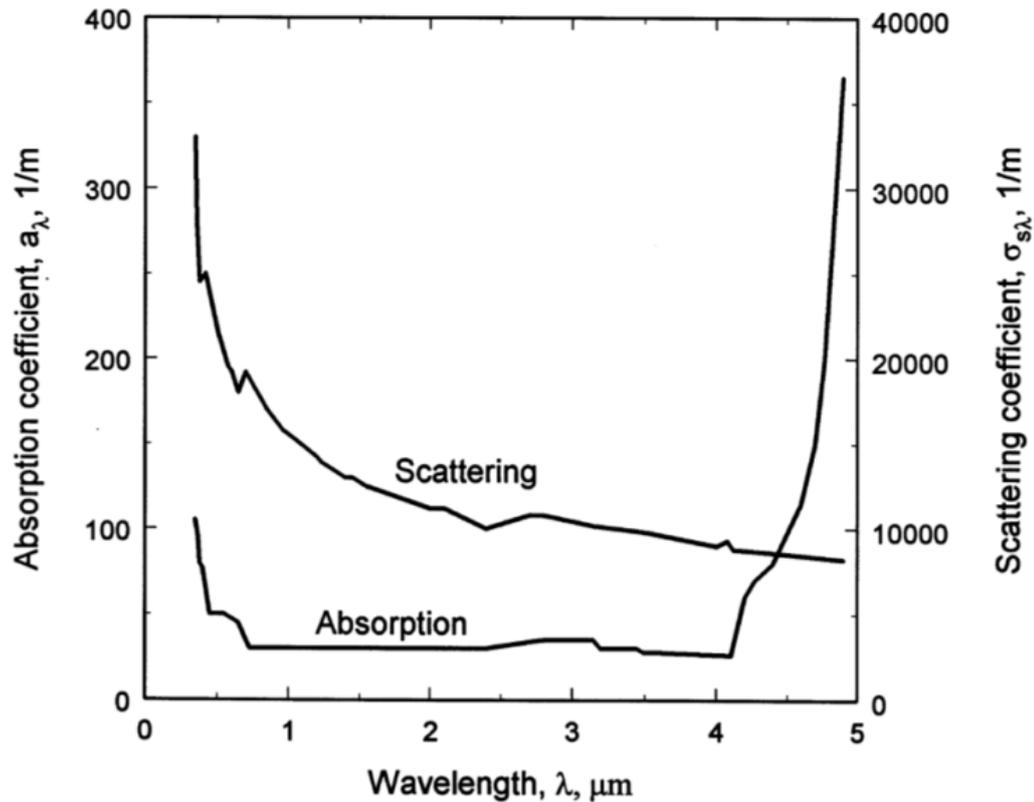


Figura 10 - Coeficientes de absorção e espalhamento para zircônia estabilizada com ítria (PSZ) [33].

O gráfico da Figura 10 apresenta os valores dos coeficientes apenas para a faixa de comprimento de onda da radiação na região do visível e infravermelho. Isto se deve ao fato de que em altas temperaturas (acima de 1000 °C) o material encontra-se em equilíbrio térmico com o ambiente e irá interagir com ondas eletromagnéticas com comprimento de onda majoritariamente nesta faixa, uma vez que os materiais geralmente emitem radiação seguindo a lei de Planck para a emissão espectral [25]. A Figura 11 apresenta o espectro de emissão de um corpo negro em temperaturas acima de 1000 °C, onde pode ser visto que 95 % da intensidade da radiação está compreendida entre 1 e 4 μm.

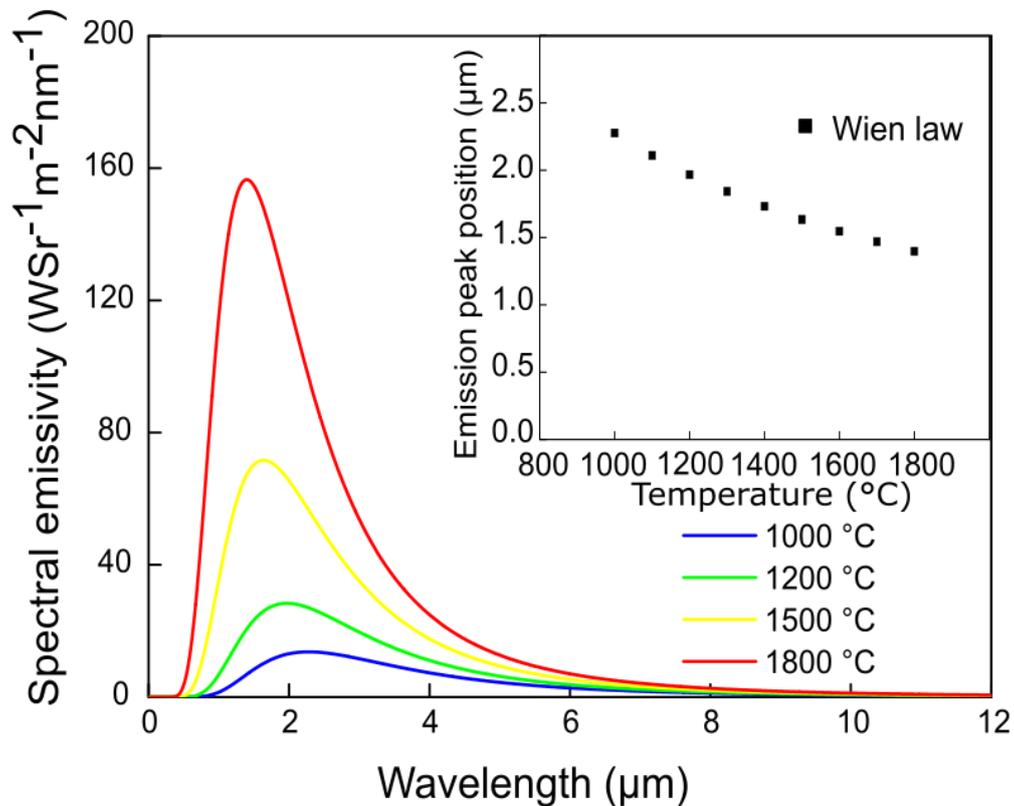


Figura 11 - Intensidade de emissão espectral de um corpo negro para diferentes temperaturas. Adaptado de [19].

Diversas outras aproximações teóricas vêm sendo utilizada para avaliar o desempenho térmico de materiais em elevadas temperaturas [34]. Recentemente, a modelagem baseada em fractais mostrou um bom grau de precisão para estimar a condutividade térmica em temperatura ambiente. Embora pertinente, esta aproximação perde força ao não considerar a interação da radiação térmica com características microestruturais, pré-requisitos latentes para avaliar o desempenho de materiais cerâmicos em alta temperaturas.

Portanto, para se otimizar a condutividade térmica por radiação de um material cerâmico em alta temperatura, deve-se engenheirar sua estrutura de forma a maximizar o espalhamento da radiação nesta faixa de comprimento de onda. Isto pode ser feito pela introdução de modulações no espaço do índice de

refração, ou seja, introduzindo defeitos (os quais apresentam propriedades óticas diferentes da matriz) ou mesmo outras fases cerâmicas. Tal aproximação vem sendo explorada no desenvolvimento de isolantes térmicos para alta temperatura, como é o caso de espumas cerâmicas, isolantes térmicos a base de fibras cerâmicas assim como cristais fotônicos [33].

4.2 Isolantes térmicos para alta temperatura

Os isolantes térmicos são materiais caracterizados por sua baixa condutividade térmica de forma a minimizar a transferência de calor. Ao analisar a equação de Fourier (Equação 2), pode se afirmar que para um dado valor de fluxo de calor, quanto menor for o valor da condutividade térmica maior será o gradiente de temperatura, ou seja, maior a queda de temperatura. Para o caso de um determinado gradiente de temperatura, quanto menor for o valor da condutividade térmica menor será o valor do fluxo de calor de forma a manter tal gradiente de temperatura.

Os isolantes térmicos são utilizados em diversas aplicações e para diferentes faixas de temperatura, podendo ser esta criogênica (abaixo de 0 °C), ambiente (próximo de 25 °C) ou mesmo alta temperatura (acima de 600 °C) [35]. Para altas temperaturas os isolantes térmicos necessitam ser manufaturados com materiais que apresentem característica refratária, como por exemplo os materiais cerâmicos. Usualmente, os materiais cerâmicos (densos) não apresentam valores baixos de condutividade térmica (em torno de 32 W/mK para o caso da alfa alumina densa à 25 °C) o que acaba limitando a aplicação desta forma [36].

Para reduzir a magnitude desta propriedade, pesquisadores ao redor do mundo engenheiraram a estrutura de materiais refratários conferindo a estes uma baixa condutividade térmica [35]. A aproximação mais explorada é pela adição de uma segunda fase que apresente um valor de condutividade térmica menor tal que a propriedade efetiva do material polifásico seja reduzida. Uma

das maneiras de se obter tal efeito é obtido pela adição de poros nos materiais refratários. Como a condutividade térmica do ar ($0,024 \text{ W/mk}$ à 25 °C) é muito menor que da fase sólida, ou seja, que do material refratário, a propriedade final será inferior.

A maioria dos materiais isolantes para alta temperatura apresentam grande fração volumétrica de ar sendo que um dos produtos mais conhecidos são as mantas cerâmicas [37]. A Figura 12 apresenta uma imagem de microscópio eletrônico de varredura da microestrutura de um isolante a base de fibra cerâmica.

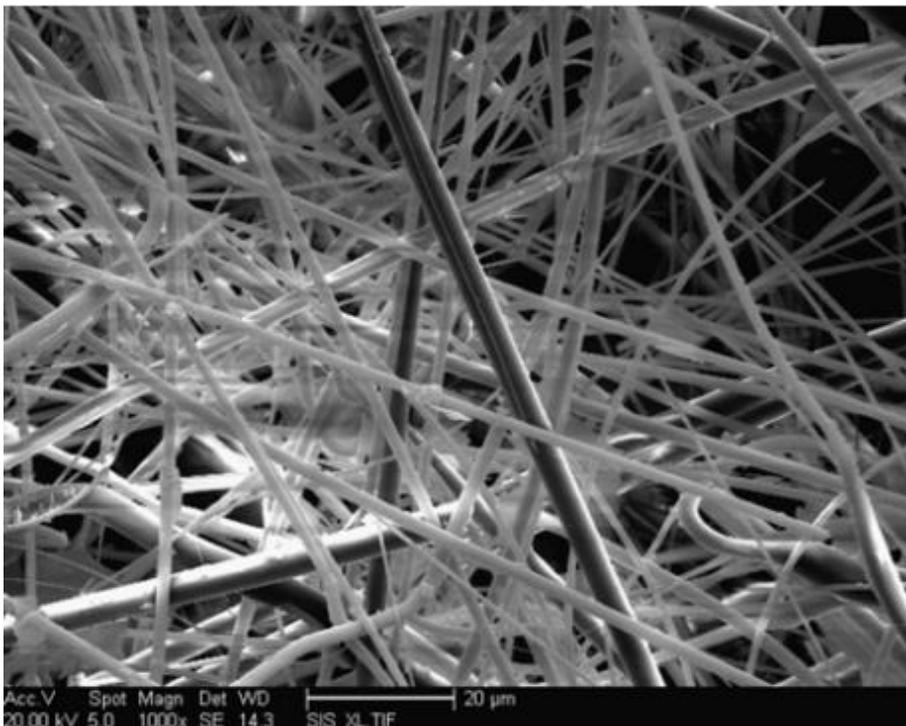


Figura 12 - Micrografia da microestrutura de um isolante a base de fibra cerâmica [37].

Este material é composto por um emaranhado de fibras cerâmicas polícríscas as quais conferem a rigidez estrutural para o isolante. Apesar de apresentar uma boa rigidez os isolantes a base de fibra são constituídos de uma quantidade muito pequena de fase sólida (10 a 16 %) sendo que a fase restante é constituída por ar. Como o ar apresenta uma condutividade térmica muito

menor que a fase sólida, esta propriedade efetiva do material é muito baixa chegando a valores por volta de 0,05 W/mK à 25 °C.

Apesar de seu bom desempenho térmico a temperatura ambiente, a condutividade térmica dos isolantes a base de fibra cerâmicas aumenta gradativamente com o aumento de temperatura atingindo valores de 0,4 W/mK à 1500 °C. Isto ocorre devido ao fato de que em alta temperatura (acima de 1000 °C) o mecanismo principal de condução de calor é pela radiação [25]. Desta forma, como a estrutura desta classe de isolantes não atenuam efetivamente o transporte de calor por radiação, com o aumento de temperatura a condutividade efetiva do material aumenta [25, 26]. Outro ponto negativo vinculado aos isolantes térmicos para alta temperatura a base de fibra é seu alto impacto ambiental [38]. As fibras cerâmicas apresentam, em sua maioria, potencial cancerígeno e não são biologicamente ativas no corpo humano [38]. Desta forma a sua degradação não ocorre quando esta se aloja nos pulmões de operadores que trabalham com a fabricação e manuseio destes isolantes.

Outra tendência na síntese de isolantes térmico cuja utilização vem crescido muito nos últimos anos são as espumas cerâmicas. A estratégia para a redução da condutividade térmica utilizada para as espumas cerâmicas é a mesma que para as fibras, ou seja, pela incorporação de uma segunda fase com condutividade térmica menor que a fase sólida refratária [39]. Porém, neste caso o ar fica contido em regiões esféricas denominadas poros. Desta forma, com o aumento no número de poros, a quantidade de ar dentro do material segue a mesma tendência, reduzindo assim a condutividade térmica efetiva do material polifásico. Diversos pesquisadores vêm explorando diferentes técnicas de processamento afim de se obter tais estruturas porosas.

Gonzenbach *et al* [40] desenvolveram uma técnica muito promissora que permite a síntese de espumas cerâmicas com alto controle de suas propriedades estruturais, como tamanho de poro e sua distribuição de tamanhos. Tal processo consiste na elaboração de uma suspensão cerâmica com a adição de um aditivo que promove a estabilização da espuma gerada por espumação mecânica. Neste caso os autores utilizaram o aditivo propil galato. Tal aditivo, quando adicionado promove a estabilidade da espuma obtida por agitação mecânica.

Como o aditivo encontra-se homogeneamente distribuído na suspensão este incorpora bolhas de ar, ou seja, poros em todo volume da suspensão. Depois da cura do corpo verde este é sinterizado resultando em uma espuma cerâmica.

A Figura 13 mostra uma microestrutura típica obtida pelo método desenvolvido por Gozenbach *et al* [40].

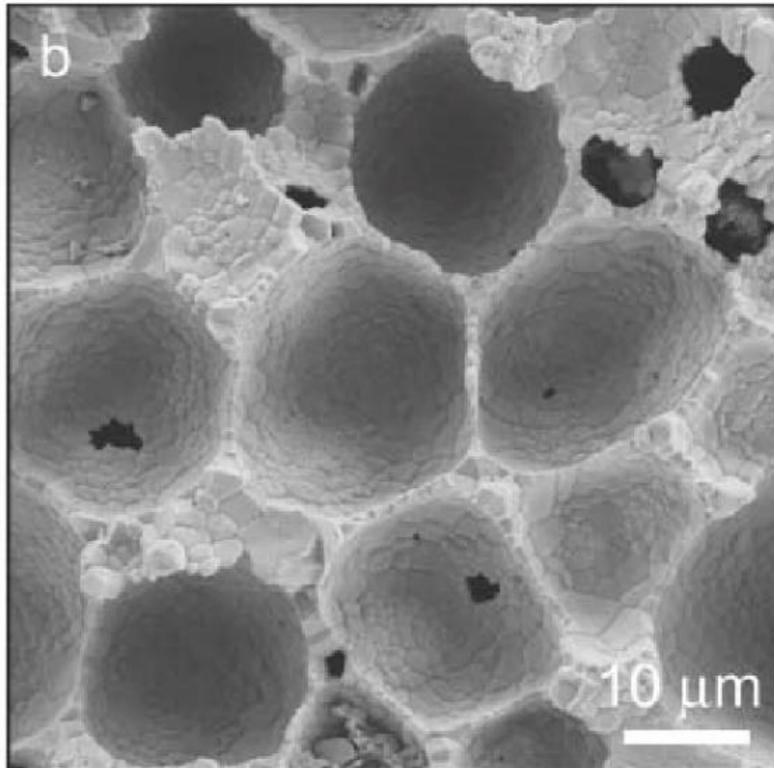


Figura 13 - Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura da microestrutura de uma espuma cerâmica [40].

Salvini *et al* [41] utilizaram uma outra aproximação para sintetizar espumas cerâmicas. Os autores desenvolveram um processo de fabricação onde para se obter espumas de alta porosidade, a suspensão cerâmica é processada sob alta pressão e com gases inertes aos componentes da suspensão. O equipamento desenvolvido por Salvini *et al* [41] é denominado espumômetro. Assim, é possível obter espumas com alto controle de suas propriedades estruturais como mostrado na Figura 14. A Figura destaca duas

imagens obtidas por tomografia de espumas cerâmicas obtidas pelo método tradicional e pelo espumômetro.

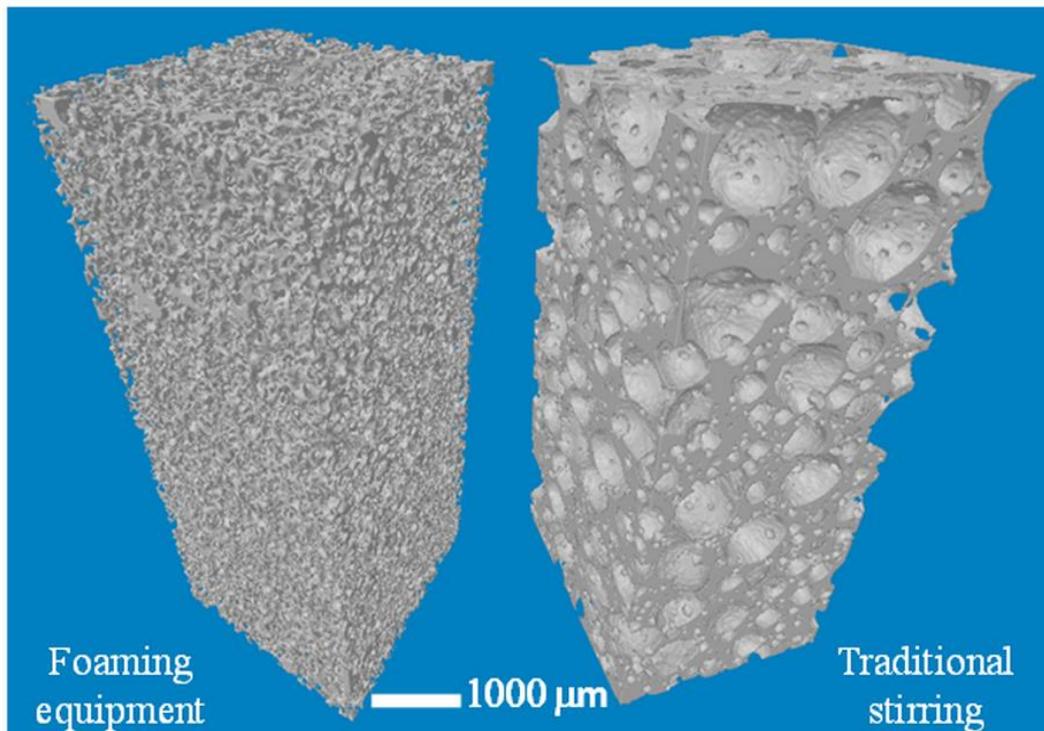


Figura 14 - Imagens 3D de tomografia de microestruturas de espumas cerâmicas obtidas pelo método tradicional (à direita) e com a utilização do espumometro (à esquerda) [41].

Outro material isolante que vem sendo considerado e estudado nas últimas décadas são os aerogéis a base de materiais óxidos. Tais materiais apresentam altíssima porosidade (> 95%) apresentando poros de tamanho nanométrico [42]. A Figura 15 apresenta uma micrografia da estrutura de um aerogel com 78 % de porosidade.

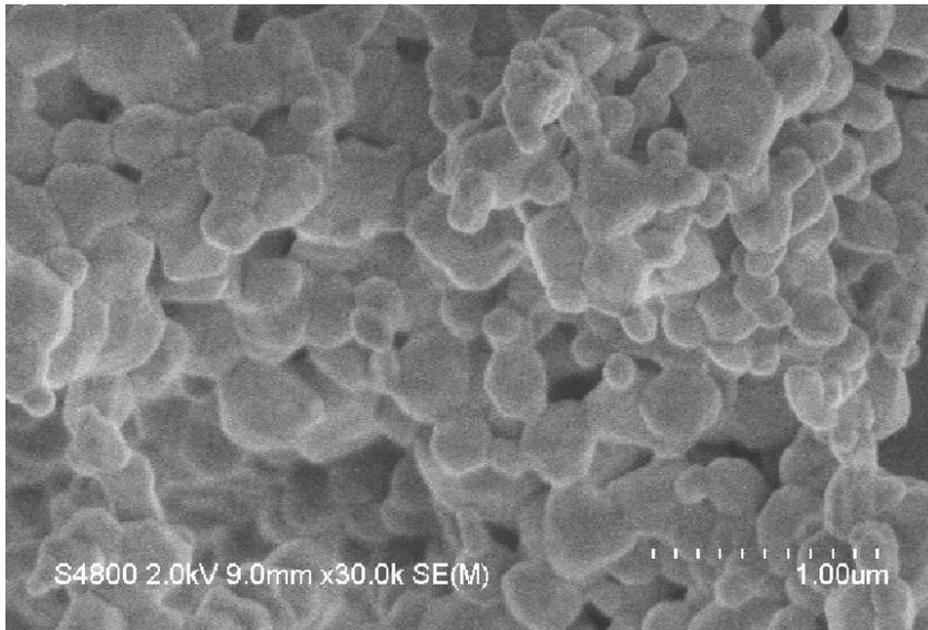


Figura 15 - Micrografia da estrutura de um aerogel de $MgAl_2O_4$ [42].

Apesar deste material apresentar propriedades promissoras em temperatura ambiente, como baixíssimas condutividades térmicas ($0,04 \text{ W/mK}$) e densidade, ao ser utilizado em altas temperaturas a condutividade térmica destes aumenta gradativamente como no caso dos isolantes a base de fibra, chegando a valores de $2,5 \text{ W/mK}$ à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ para o caso de aerogéis a base de α -alumina [43]. Tal efeito, que também ocorre nos isolantes a base de fibra tem seu cerne a baixa atenuação da condução de calor por radiação pela estrutura do material [42].

O tamanho de poro bem como sua distribuição apresentam grande impacto na interação da radiação térmica com a microestrutura. Como visto na Figura 11, para temperaturas acima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a radiação que transporta calor apresentará comprimento de onda na faixa de 1 a $4 \text{ }\mu\text{m}$. Desta forma, para barrar efetivamente o transporte de calor por radiação nestas temperaturas a estrutura do material deve ser engenheirada de forma a maximizar o espalhamento da radiação térmica.

Akamine *et al* [42] realizaram um estudo comparativo do efeito do tamanho de poro na transmissão de calor por radiação em alta temperatura ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$). Os autores perceberam que cerâmicas porosas com mesma

porosidade (78 %) e tamanho de poros distintos (1-5 μm e 0,05-1 μm) apresentaram diferentes valores condutividades térmicas, sendo que a com maior tamanho de poros possui o menor valor. Segundo os autores, a principal razão deste efeito se deve ao espalhamento de radiação térmica mais efetivo apresentada pelos poros maiores quando em comparação com os de ordem nanométrica. Assim, pode-se engenheirar a estrutura de um material para maximizar o espalhamento da radiação, diminuindo assim a condutividade de calor por radiação.

Comparando-se a eficiência do espalhamento da radiação térmica de isolantes térmicos porosos (porosidade de 78 % a base de MgAl_2O_4) e isolantes a base de fibra, pode-se observar que os isolantes porosos apresentam um desempenho térmico muito superior, ou seja, uma menor condutividade térmica para altas temperaturas. A Figura 16 apresenta as medidas experimentais de condutividade térmica para isolantes térmicos a base de fibras e porosos para distintas temperaturas.

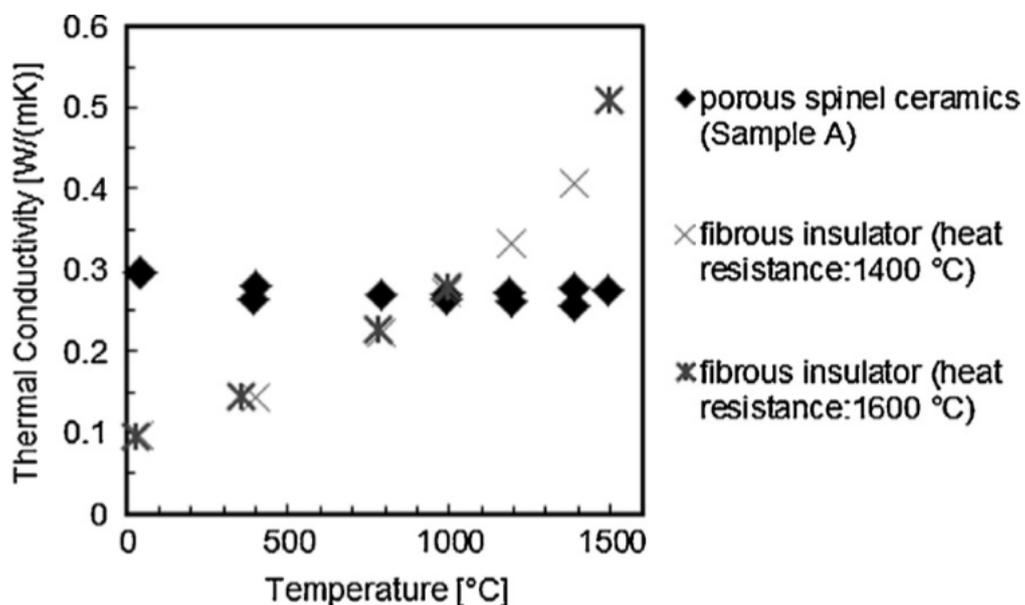


Figura 16 - Condutividade térmica de diferentes classes de isolantes térmicos para alta temperatura [42].

Desta forma, pode-se observar que a modulação do índice de refração pela introdução de poros é muito mais eficiente no espalhamento da radiação térmica do que a provocada pelas fibras cerâmicas. Mesmo em aplicações mais severas a introdução de poros na estrutura dos materiais vem sendo abordada de forma a melhorar o desempenho térmico destes.

Recentemente, esta estratégia vem sendo adotada no desenvolvimento de TBC's a base de zircônia com menor condutividade térmica [44]. No caso destes materiais cerâmicos, além de desempenho térmico eles devem apresentar função estrutural. Como foi elucidado anteriormente, os TBC's são materiais multifuncionais e heterogêneos, apresentando regiões com diferentes funções (vide Figura 3 no capítulo Introdução). A região do "bond coat" é responsável por suavizar as tensões térmicas resultantes da alta temperatura de operação entre o substrato metálico e o restante da barreira térmica. A região da barreira térmica é a grande responsável pelo desempenho térmico do TBC. Assim, engenheirando-se a distribuição de poros em diferentes escalas, os autores [44] do estudo foram capazes de reduzir a condutividade térmica da barreira térmica em cerca de 40 % mantendo ainda as propriedades mecânicas destas. Eles observaram que o formato do poro, tamanho e sua distribuição além de posicionamento espacial destes na estrutura apresentam um grande impacto na condutividade térmica.

4.3 Cerâmicas refratárias estruturais

Segundo a ASTM C71-12 [2], os materiais refratários são aqueles não metálicos que mantem suas propriedades mecânicas em temperaturas acima de 600 °C [2]. Apesar da existência de materiais metálicos que apresentem características refratárias, por definição eles não se encaixam na classificação proposta na norma acima mencionada.

Os refratários em sua grande maioria são compostos por fases cristalinas com alto ponto de fusão (> 1600 °C) [3]. Tais materiais usualmente possuem alta resistência mecânica bem como uma alta rigidez em grandes faixas de temperatura [3]. Por outro lado, são considerados frágeis (em temperatura ambiente), apresentando baixa tenacidade [9]. Usualmente, os materiais conhecidos por apresentarem alta tenacidade possuem diversos mecanismos de tenacificação que impedem sua falha catastrófica quando solicitados mecanicamente. Ilustrativamente, a Figura 17 apresenta curvas de tensão versus deformação de materiais em tração (modo I), elucidando o comportamento de um material frágil (cerâmica) e um material dúctil (metal tenaz) à temperatura ambiente [45].

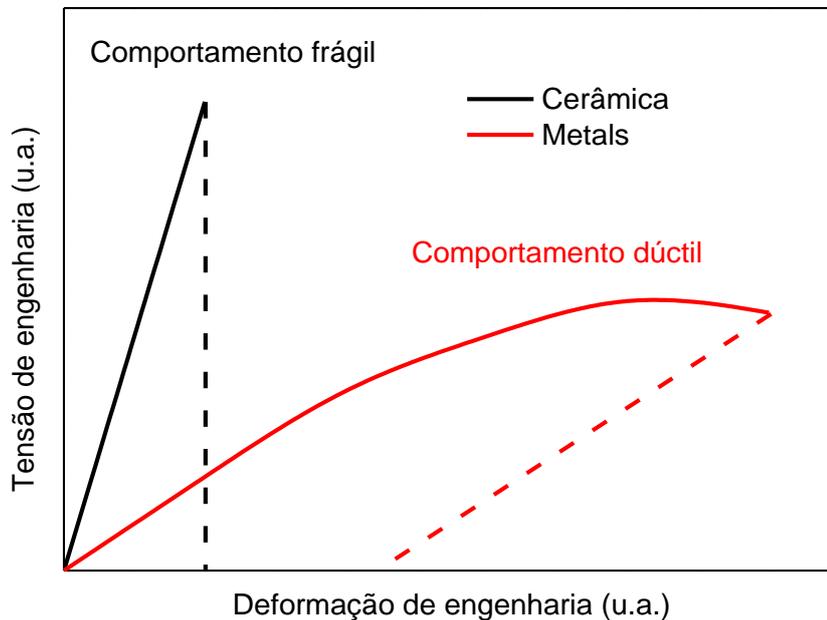


Figura 17 - Curvas esquemáticas de tensão *versus* deformação para materiais frágeis e dúcteis.

A principal diferença entre as curvas de tensão versus deformação da Figura 17 está na não linearidade apresentada pelo metal [45]. Isto ocorre devido ao fato que o material metálico apresenta diversos mecanismos de tenacificação intrínsecos que previnem este de falhar de modo frágil como o material cerâmico [45]. Quando o valor da tensão de solicitação atinge valores próximos ao começo da não linearidade, este começa a deformar plasticamente modificando assim suas propriedades mecânicas. No caso da cerâmica, por apresentar poucos mecanismos de tenacificação e a energia de ativação destes serem muito altas em temperatura ambiente, quando a tensão atinge valores próximos a tensão de ruptura ocorre uma falha catastrófica [45].

Todas as classes de materiais quando acima de zero Kelvin apresentam defeitos em sua estrutura, podendo ser estes poros, trincas, contornos de grão, deslocamento e defeitos atômicos [46]. Tais defeitos são considerados concentradores de tensão, pois a sua presença na estrutura dos materiais leva

a intensificação das tensões nas regiões próximas a estes, quando solicitados mecanicamente [45]. A Figura 18 mostra este efeito para o caso de um poro, de geometria elíptica, dentro de um determinado material sendo solicitado à tração, ou seja, no modo I.

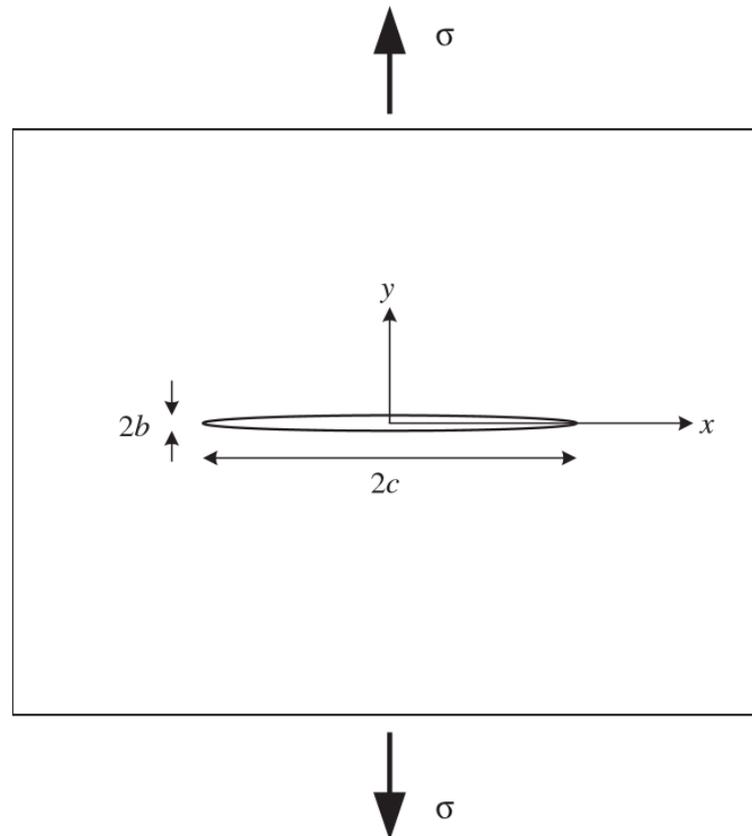


Figura 18 - Concentrador de tensão elíptico no interior de um material sendo solicitado em tração (modo I) [45].

Desta forma, a tensão no material próxima ao poro elíptico é muito maior que a tensão aplicada (σ) quando este for solicitado em tração, ou seja, no modo I. A magnitude da tensão próxima ao defeito dependerá tanto de sua geometria bem como de suas dimensões [45]. No caso da Figura 18, o valor da tensão será dada por:

$$\sigma_{yy} = \sigma \left(1 + \frac{2c}{b} \right) = \sigma \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

onde, σ_{yy} é a tensão na direção y na ponta da trinca, $2c$ é o comprimento desta, $2b$ é a sua altura e ρ o raio de curvatura na ponta desta. O desenvolvimento detalhado desta aproximação matemática está explicitado no apêndice F. Desta forma, no caso de um determinado material que apresente mecanismos de tenacificação intrínsecos quando solicitado no modo I (ver apêndice E), ocorre uma redução do valor da tensão na ponta da trinca retardando assim a sua falha [45].

Apesar dos materiais cerâmicos apresentarem propriedades mecânicas superiores aos metais (rigidez e resistência mecânica), o fato destes falharem fragilmente em diversas faixas de temperatura, limita a sua utilização em aplicações onde a tal comportamento não é uma opção.

Por isso, pesquisadores ao redor do mundo vem tentando engenheirar a estrutura dos materiais cerâmicos de forma a introduzir mecanismos de tenacificação.

4.4 Mecanismo de tenacificação em materiais cerâmicos

Os mecanismos de tenacificação em materiais podem ser classificados em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos [9]. Os mecanismos intrínsecos ocorrem na frente da ponta da trinca, ou seja, na zona plástica, impedindo que esta propague aliviando a tensão [9]. Já os mecanismos extrínsecos atuam atrás da ponta da trinca limitando a abertura desta, ou seja, impedindo sua propagação [9]. A Figura 19 ilustra os diferentes mecanismos de tenacificação que podem ocorrer em um determinado material.

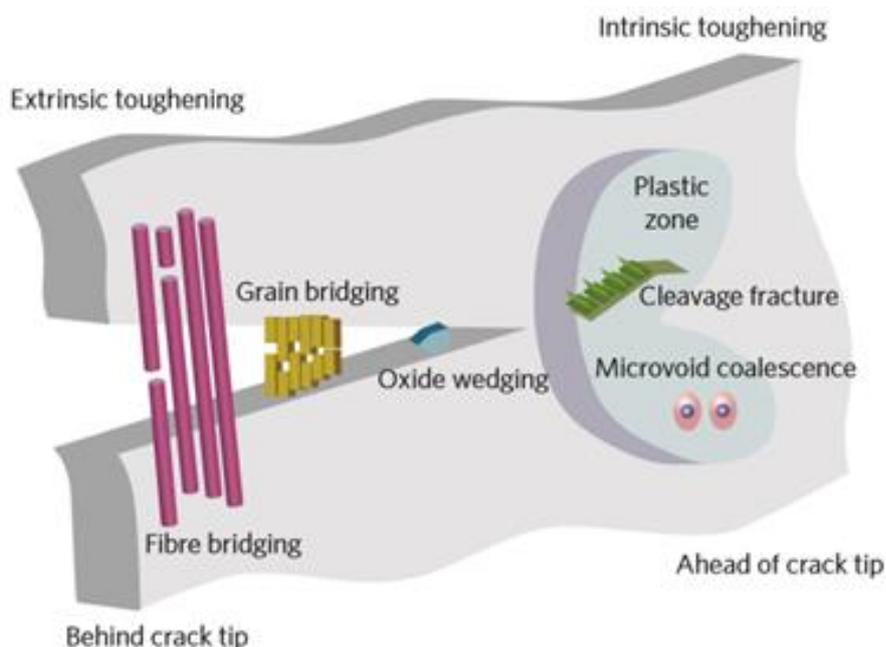


Figura 19 - Imagem ilustrativa dos diferentes mecanismos de tenacificação que podem ocorrer em um material quando solicitado mecanicamente em tração [9].

Uma vez que os materiais cerâmicos apresentam poucos mecanismos de tenacificação intrínsecos em baixas temperaturas, ou seja, que atuam na zona plástica na frente da ponta da trinca, a principal estratégia adotada por diversos pesquisadores baseia-se na introdução de mecanismos de tenacificação extrínsecos [9]. Seguindo esta estratégia, os materiais cerâmicos passam a apresentar resistência crescente a propagação de trincas a qual pode ser mensurada pela curva R. Maiores detalhes conceituais e matemáticos sobre a curva de resistência a propagação de trincas podem ser encontrados no apêndice F.

A Figura 20 apresenta um gráfico com diferentes curvas R, onde em sua ordenada é plotado o valor de resistência a propagação da trinca, enquanto a abscissa mostra a diferença entre o tamanho da trinca para um determinado ponto e seu tamanho inicial. Se o material cerâmico não apresenta mecanismos de tenacificação quando a tensão na ponta da trinca atinge seu valor crítico para que ocorra propagação, a energia elástica armazenada será totalmente

convertida em energia de superfície, calor e energia sonora. Assim, a curva terá um formato linear sendo uma reta paralela ao eixo x (Figura 20).

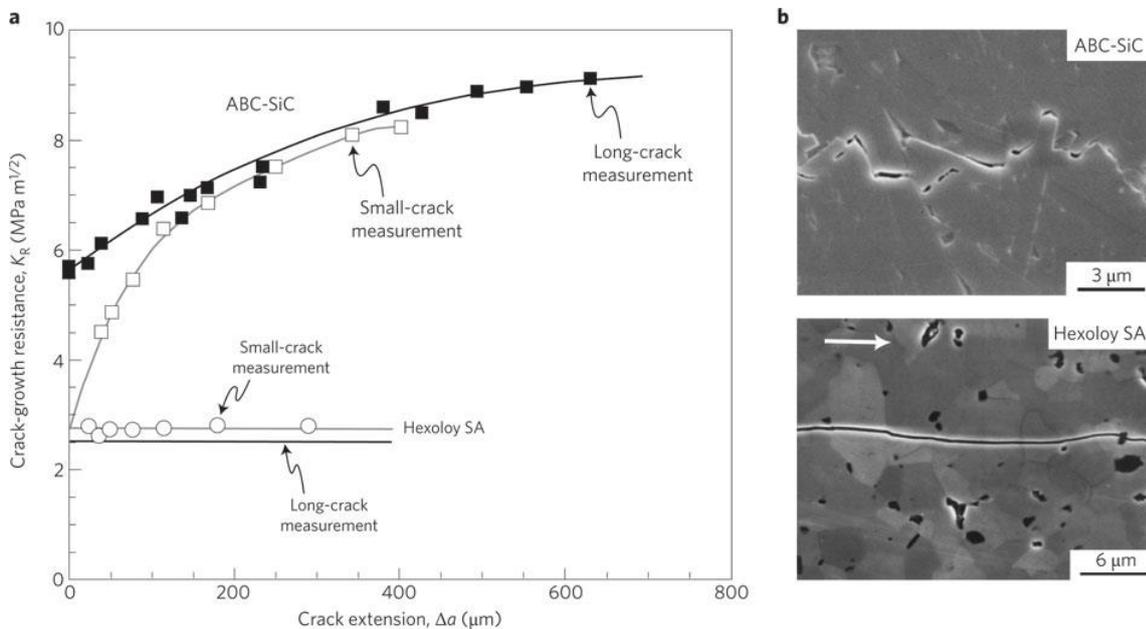


Figura 20 - (a) Curvas de resistência ao crescimento de trincas para diferentes materiais (*hexoloy AS* e *ABC-SiC*) com diferentes tamanhos de entalhe da amostra ensaiada e (b) imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a interação da trinca com a microestrutura [9].

Quando o material cerâmico apresenta mecanismos de tenacificação, a trinca enfrenta crescente dificuldade para aumentar o seu tamanho, sendo que o mesmo dependerá do formato da curva R. Desta forma, será sempre necessário um valor de tensão maior para que a trinca propague novamente, o que ocorrerá sucessivamente até que o material falhe catastróficamente. Este comportamento de contínuo incremento no valor de tensão para a propagação da trinca ocorre devido aos mecanismos de tenacificação extrínsecos que ancoram as faces da trinca dificultando a sua abertura. Os materiais cerâmicos que apresentam este comportamento são ditos materiais com curva R crescente, devido ao perfil da curva como mostra o gráfico da Figura 20.

Nas últimas décadas, diversos pesquisadores tentaram introduzir mecanismos de tenacificação em materiais cerâmicos de diversas formas, porém sempre baseado em uma mesma estratégia, o design de microestrutura. Uma das tentativas foi com o controle da distribuição de tamanhos de grãos [45]. Os pesquisadores perceberam que uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos leva a deflexão do caminho de propagação da ponta da trinca, aumentando assim a área superficial a ser gerada. Outra aproximação foi a utilização de reforços, ou seja, partículas com alto coeficiente de aspecto na estrutura do material cerâmico, podendo estes ser, por exemplo, *whiskers*, fibras ou mesmo plaquetas [47-51]. A utilização de *whiskers* e plaquetas possibilitou melhoras significativas na tenacidade dos materiais cerâmicos chegando a dobrar o valor da tenacidade a fratura em alguns casos [47].

Já o uso de fibra foi amplamente explorado e gerou uma nova classe de materiais cerâmicos os quais são denominados compósitos de matriz cerâmica (*Ceramic Matrix Composites*) ou CMCs [51]. Estes são compostos que apresentam fibras longas organizadas no espaço as quais são interligadas por meio de uma matriz cerâmica. A função da matriz cerâmica no CMCs é de dar coesão a estrutura enquanto a das fibras é de caráter estrutural e mecânico, devido à sua alta resistência mecânica [51]. Tais compósitos podem ser classificados de duas formas, dependendo da organização espacial de suas fibras ou a sua composição. Existem CMCs a base de carbono, de carbetos e de óxidos onde a orientação de suas fibras pode ser em 1, 2 ou 3 dimensões (1 D, 2 D ou 3 D). A Figura 21 apresenta uma imagem de MEV de secção transversal de um CMC com orientação de fibra em 2 dimensões.

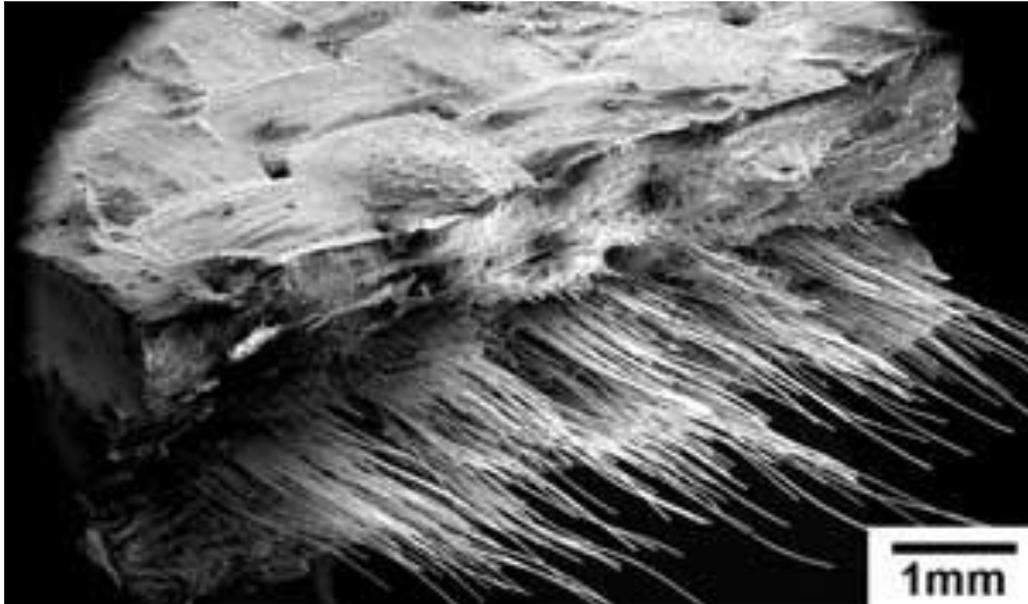


Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um compósito de matriz cerâmica com orientação de fibras em 2 dimensões [21].

Nos CMCs seus constituintes apresentam propriedades mecânicas muito distintas. As fibras apresentam propriedades mecânicas muito altas (resistência mecânica acima de 2 GPa) enquanto a matriz apresenta resistência mecânica muito inferior. Estas diferenças de propriedades mecânicas bem como a estrutura altamente organizada permitem que os CMCs tenham um desempenho mecânico ímpar e propagação estável de trinca, ou seja, não ocorre falha catastrófica [51]. A Figura 22 apresenta uma curva de tensão versus deslocamento para o CMC a base de óxido reforçado em 2D e ensaiado em diferentes temperaturas, ambiente e alta (1200 °C) [51].

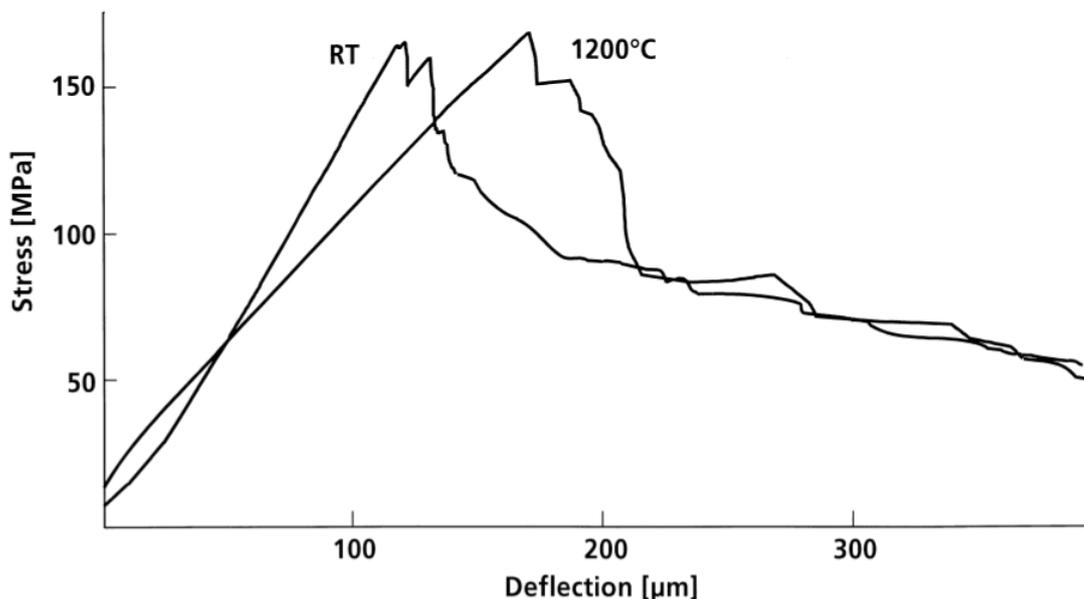


Figura 22 - Curva de tensão *versus* deformação para um CMC com reforço em 2D solicitado em flexão 3 pontos na direção da orientação das fibras à temperatura ambiente (RT) e alta temperatura (1200 °C) [51].

Apesar de os CMCs a base de óxido e reforçados em duas direções não apresentarem propriedades mecânicas muito altas quando comparados com outros materiais ou mesmo seus constituintes, o fato deles terem propagação estável de trinca possibilita a sua utilização em aplicações onde a falha catastrófica não é uma opção [51].

O balanço entre propriedades mecânicas como resistência mecânica e tenacidade à fratura em CMCs vem sendo explorada de diversas formas [51]. Um dos procedimentos adotados é pelo uso de coatings cerâmicos nas fibras antes da etapa de sinterização destes. Estes coatings tem a função de melhorar a adesão das fibras na matriz cerâmica do compósito. No caso de CMCs de SiC/SiC o uso desses levou a aumentos de 100 % tanto de resistência mecânica como de tenacidade.

Outra estratégia explorada para a melhoria da tenacidade à fratura de compósitos cerâmicos avançados é a engenharia de estruturas com tensões térmicas residuais do processo de sinterização [52]. Neste caso, são utilizadas

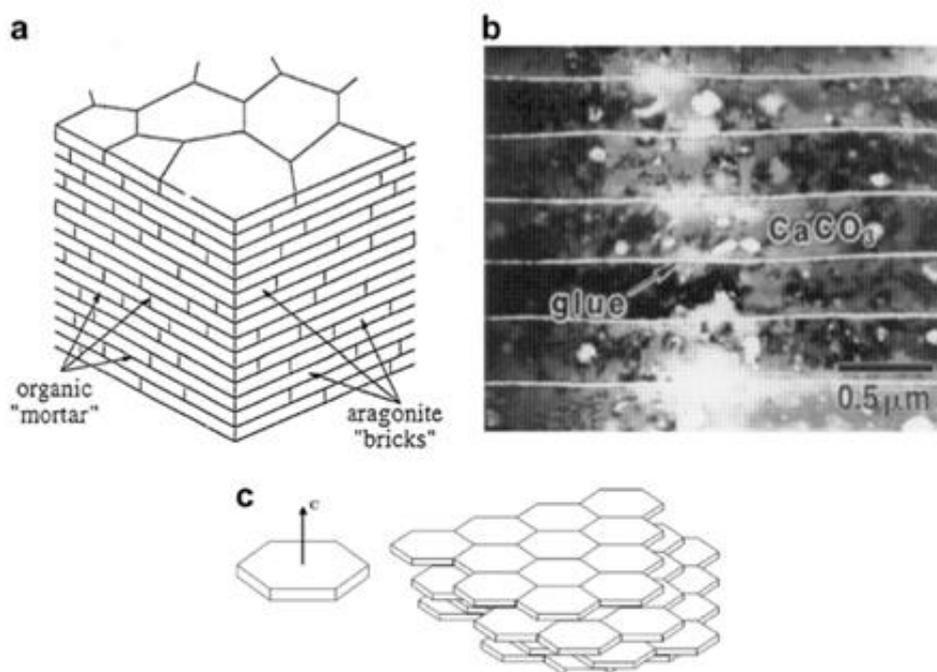
matérias primas cerâmicas que apresentam diferentes coeficientes de expansão térmica lineares, como por exemplo zircônia e alumina. A partir destes materiais, é desenhada uma estrutura lamelar alternando-se os materiais de forma que após a coalescência dos grãos na sinterização, são desenvolvidas tensões térmicas, durante o resfriamento, de tração e compressão nas diferentes fases presentes. Sevecek *et al* [52] demonstrou como o uso de simulações numéricas para determinar o design e características destes laminados cerâmicos apresentaram um grande grau de predição com os resultados experimentais.

Recentemente, uma nova direção no design de microestrutura de materiais vem sendo explorada para o desenvolvimento de cerâmicas avançadas com alta resistência mecânica e tenacidade. Nas últimas décadas pesquisadores ao redor do mundo vem estudando as propriedades mecânicas de materiais naturais. Eles perceberam que diversos materiais eram fortes e tenazes apesar de serem compostos majoritariamente de constituintes frágeis, o que de certa forma era contraditório ao que se havia observado em materiais técnicos avançados [53]. Tais observações levaram ao desenvolvimento da área de materiais bio-inspirados, ou bio-miméticos, onde tenta-se identificar quais características dos materiais naturais permitem estes terem tais propriedades e tentam replicá-las em materiais sintéticos de maior desempenho mecânico.

4.5 Materiais naturais

Meyers *et al* [53] mostram em seu review uma grande variedade de materiais naturais que apresentam grande potencial de serem utilizados como materiais estruturais. Em sua extensa pesquisa, os autores compilaram diferentes trabalhos acerca de caracterização mecânica realizadas em uma série de materiais naturais, partindo desde a teia de aranha até a concha *abalone*, a qual é comumente conhecida como madrepérola. Os autores elucidam as principais características da estrutura do material que seriam responsáveis pelo desenvolvimento dos mecanismos de tenacificação que permitem que estes materiais naturais apresentem alto desempenho mecânico.

No caso da madrepérola, a qual é constituída de aproximadamente 95 % de carbonato de cálcio (CaCO_3) e 5 % de proteínas, as propriedades mecânicas vão muito além da dos seus constituintes, não seguindo a regra das misturas para compósitos [53]. A resistência mecânica de tal material é de aproximadamente 200 MPa enquanto sua energia de fratura é de aproximadamente 5000 J/m^2 , valores 10 e 30 vezes superiores que as respectivas propriedades do carbonato de cálcio. O motivo pelo qual a madrepérola apresenta propriedades superiores a seus constituintes e, conseqüentemente não seguindo a regra das misturas, reside em sua estrutura altamente organizada desde a nano escala até a macro. A Figura 23 apresenta micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura detalhando a estrutura da madrepérola em diferentes escalas [53].



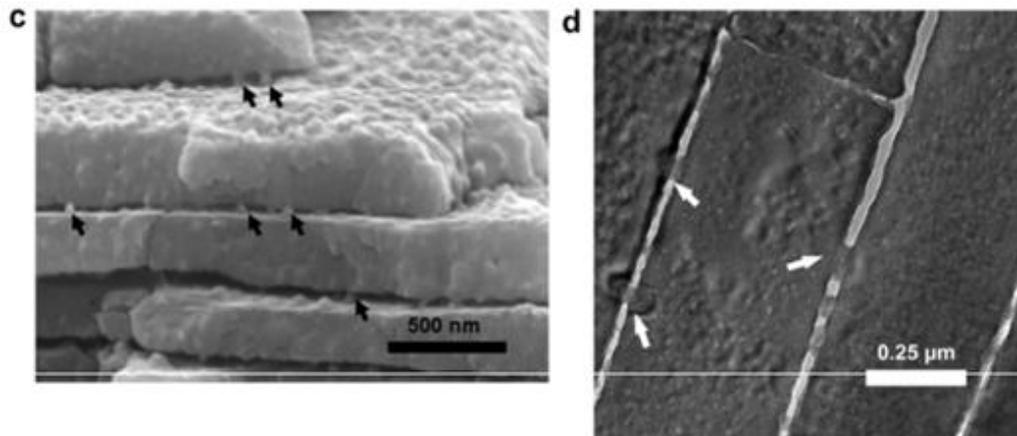


Figura 23 - (a) Esquema ilustrativo da estrutura da madrepérola e imagens de MEV da microestrutura da madre pérola mostrando detalhes em diferentes escalas: (b) secção transversal da madrepérola, (c) superfície de fratura elucidando a presença de pontos de aragonita entre as plaquetas e (d) secção transversal mostrando pontes de aragonita, *interlayer* orgânico e plaquetas [53].

Pode-se observar a partir das imagens de MEV que a estrutura da madrepérola é altamente hierárquica. De forma geral, esta microestrutura pode ser descrita como uma parede de tijolos onde as plaquetas de aragonita (CaCO_3) desempenham o papel de tijolos enquanto as proteínas simulam as do cimento [53]. Ademais, a análise da secção transversal da madrepérola na escala nano mostra a existência de pontes de *aragonita* que ligam diferentes plaquetas. Adicionalmente, a superfície altamente rugosa aumenta a fricção entre as plaquetas quando solicitadas mecanicamente. Tal hierarquia estrutural permite que este material natural apresente diferentes mecanismos de tenacificação.

Wegst *et al* [54] fizeram uma revisão detalhada elucidando os diferentes mecanismos de tenacificação presentes na madrepérola. Quando solicitada mecanicamente todos os mecanismos de tenacificação presentes atuam quase que ao mesmo tempo, sendo extremamente difícil reconhecer quais características estruturais são as mais importantes para o comportamento mecânico da madrepérola. A Figura 24 apresenta uma imagem de MEV da

secção transversal de uma amostra da madrepérola sendo solicitada em tração (modo I). As setas laranjas indicam a direção da tensão sendo aplicada [54].

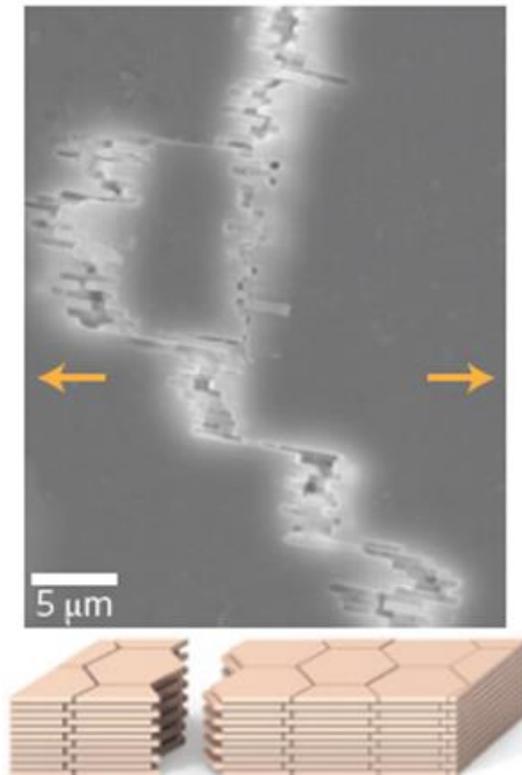


Figura 24 - Imagem obtida por MEV de uma trinca propagando na microestrutura da madrepérola quando esta é solicitada em tração na direção da orientação de alinhamento das plaquetas de carbonato de cálcio (setas laranjas) [54].

A partir da Figura 24 é possível reconhecer diversos mecanismos de tenacificação que ocorrem simultaneamente: *crack branching*, *bridging*, *deflection* e *platelet pull out*. Porém, saber como cada característica estrutural influencia no desempenho mecânico é extremamente difícil. Wegst *et al* [54] propuseram relações entre os diferentes parâmetros estruturais e os distintos mecanismos de tenacificação que ocorrem na falha da madrepérola, como ilustra a Figura 25.

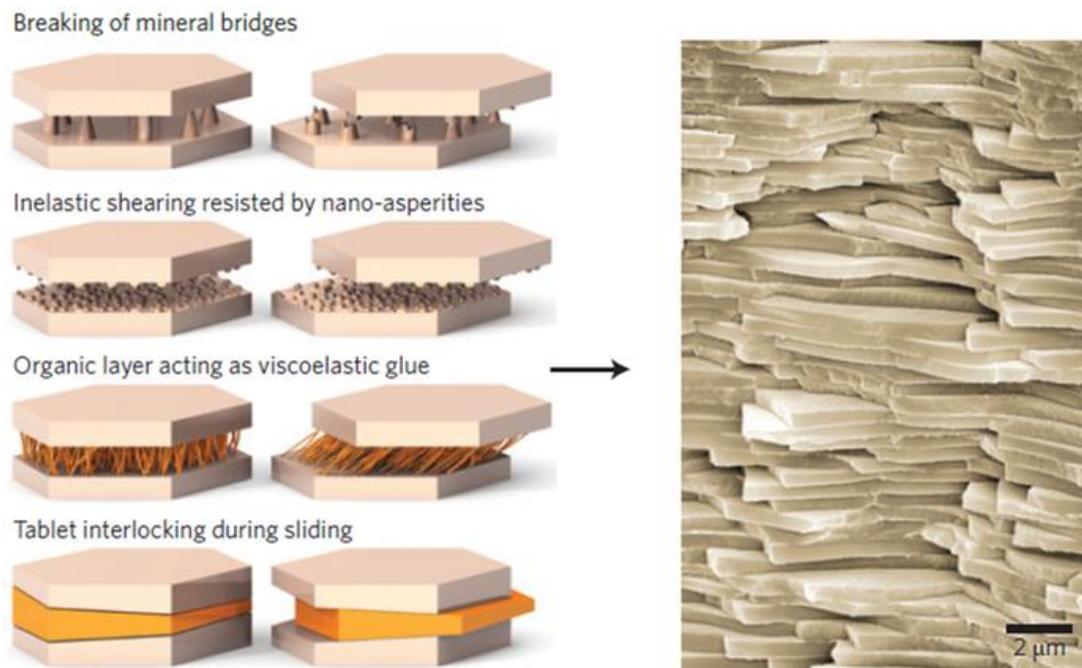


Figura 25 - Imagem ilustrativa dos diferentes mecanismos de tenacificação relacionados com as características estruturais da madrepérola [54].

O entendimento de como cada característica estrutural da madrepérola influencia em seu comportamento mecânico é de extrema importância de forma a possibilitar o *design* de compósitos bio-inspirados utilizando materiais sintéticos. Em vista disto, diversos autores vêm estudando tal estrutura por meio de simulações computacionais.

Sakhavand *et al* [55] exploraram os efeitos da variação das propriedades das duas fases presentes na estrutura da madrepérola, bem como outros parâmetros estruturais (sobreposição das plaquetas sobre elas mesmas), no desempenho mecânico desta [55]. A partir dos resultados obtidos pela simulação, os autores foram capazes de desenhar mapas de propriedades que os compósitos com estrutura da madrepérola podem ter em função da razão de aspecto das plaquetas presentes no modelo, da dissimilaridade de propriedades entre diferentes plaquetas bem como o grau de plasticidade da segunda fase, ou

seja, interfase entre as plaquetas [55]. A Figura 26 apresenta estes mapas de propriedades dos compósitos em função dos parâmetros estruturais mencionados anteriormente.

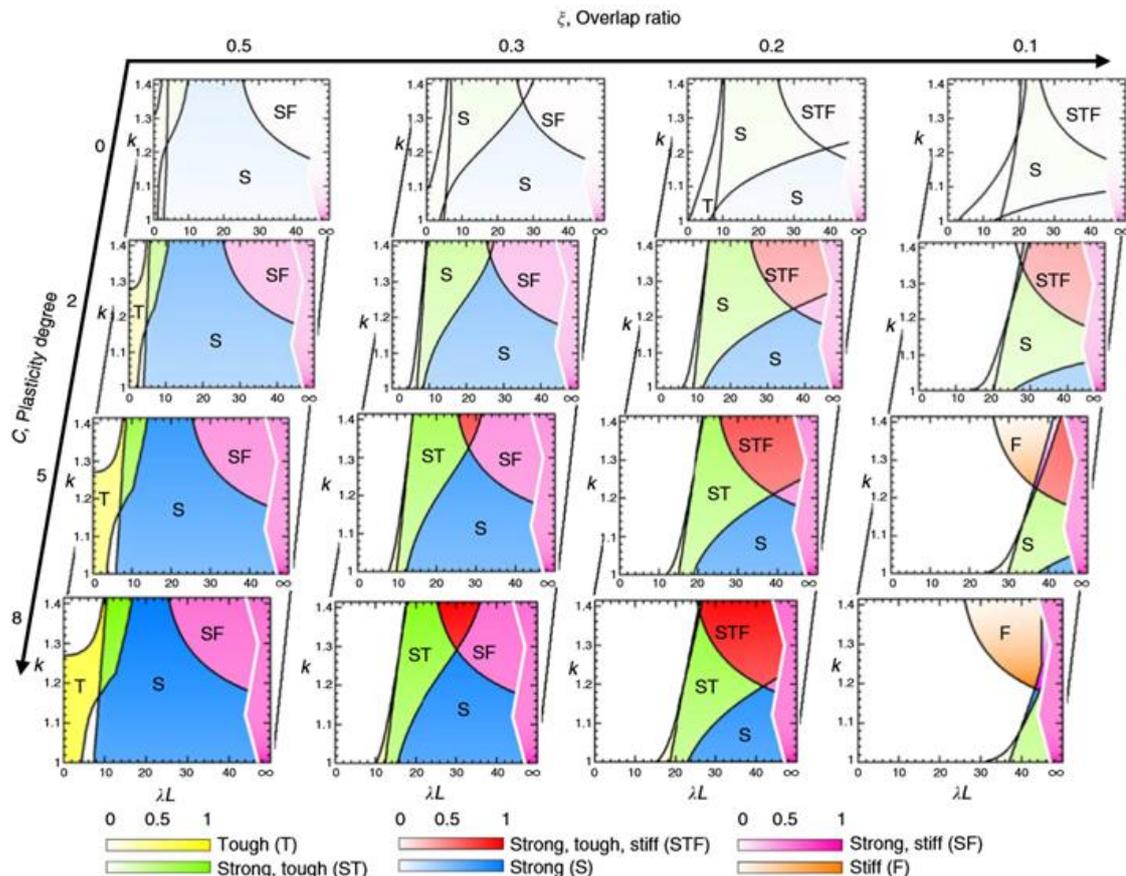


Figura 26 - Mapa de propriedades de compósitos bio-inspirados na estrutura da madrepérola em função de parâmetros estruturais [55].

A partir dos mapas de propriedades estabelecido pelos autores é possível auxiliar o processo de design e síntese de compósitos com estruturas bio-inspiradas. No caso de compósitos cerâmicos o grau de plasticidade da interfase é muito baixo. Desta forma, apenas a primeira fileira (de cima para baixo) dos mapas de propriedades pode ser utilizada para auxiliar o desenvolvimento destas. O modelo micro mecânico utilizado nas simulações por Sakhavand *et al* [55], considera apenas a interação entre as plaquetas e a segunda fase,

desprezando outras características estruturais presentes na estrutura da madrepérola, assim como a rugosidade superficial e a presença de pontes interligando-as.

Askarinejad *et al* [56] exploraram a influência das propriedades mecânicas das diferentes fases presentes na estrutura da *nacre* (madrepérola) bem como a rugosidade superficial, densidade de pontes entre plaquetas além de outras características estruturais por exemplo, o grau de sobreposição das plaquetas [56]. Neste estudo, os autores verificaram como cada característica estrutural interfere no processo de falha da estrutura da madrepérola. As simulações foram realizadas utilizando-se o método dos elementos finitos e o software comercial ABAQUS. Segundo os autores, a Figura 27 ilustra qual seria a curva de tensão versus deformação para as simulações bem como os parâmetros considerados no modelo [56].

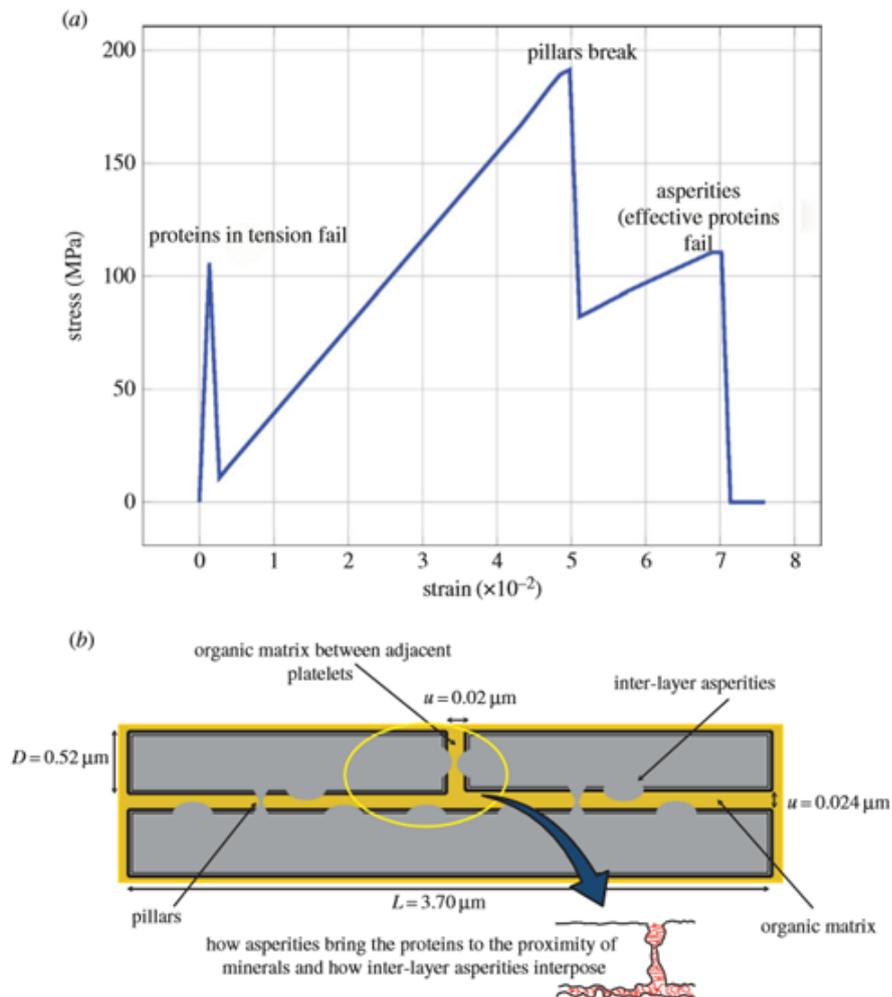


Figura 27 - (a) Curva ilustrativa de tensão deformação obtidas a partir de simulação computacional via elementos finitos elucidando a falha de cada componente estrutural da madre pérola e (b) volume elementar representativo da estrutura da madrepérola mostrando os diferentes constituintes estruturais [56].

Adicionalmente, os autores demonstraram que com o aumento do número de pontes interligando as plaquetas e da sobreposição entres estas eleva as propriedades mecânicas atingindo o seu valor ótimo. A Tabela 2 apresenta os resultados numéricos obtidos para o caso da variação da densidade de pontes de interligação por plaqueta.

Tabela 2 - Propriedades aferidas por meio de simulação computacional via elementos finitos [56].

Fração superficial de pontes entre plaquetas (%)	Resistência mecânica obtida por simulação (MPa)
1,0	225,0
2,0	260,0
4,0	340,0

Assim, entendendo quais as principais características da estrutura da madrepérola do ponto de vista mecânico, deve-se tentar replicar estas com materiais sintéticos a fim de produzir cerâmicas avançadas otimizadas. A escolha da rota de processamento que possibilite a obtenção das estruturas bio-inspiradas é de extrema importância.

4.6 Compósitos bio-inspirados

Boderer *et al* [57] conseguiram sintetizar um compósito polímero/cerâmica com a estrutura inspirada na madrepérola por meio de uma rota de processamento baseado no modelo *bottom-up*. Os autores mostraram que dispersando as plaquetas em uma suspensão com a subsequente deposição na forma de um filme resulta em uma camada com plaquetas com alinhamento paralelo ao substrato. Tal efeito foi obtido seguindo um processo próximo ao *deep coating*, permitindo a obtenção de plaquetas de alumina alinhadas em uma determinada direção. Com a subsequente aplicação de uma camada polimérica por *spin coating* torna-se possível sintetizar um filme espesso com propriedades mecânicas otimizadas.

A Figura 28 apresenta uma micrografia obtida por MEV da secção transversal do filme espesso bem como dois gráficos de propriedades mecânicas deste. Como mostrado por Border *et al* [57], o filme espesso apresentou propriedades mecânicas muito superiores aos seus constituintes separados. Desta forma, os autores mostraram que esta pode ser uma rota de

processamento para o desenvolvimento de compósitos bio-inspirados. A principal limitação deste processo reside no tamanho de amostras que é possível se obter, sendo estas limitadas a filmes espessos.

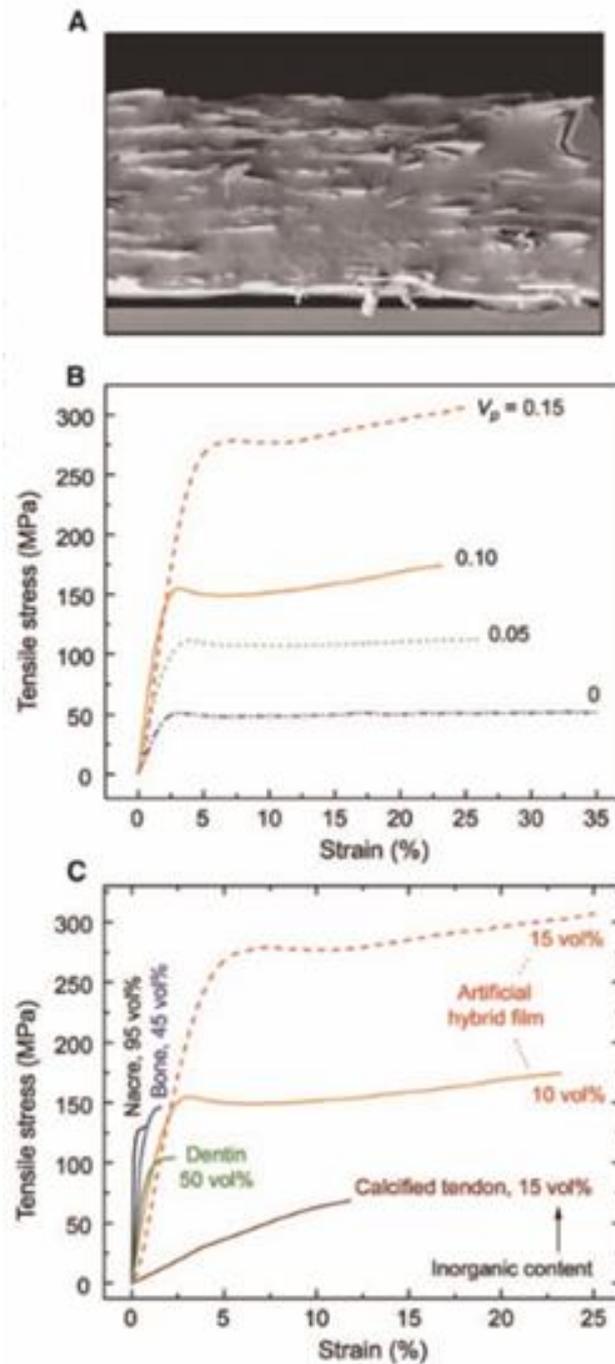


Figura 28 - (a) Secção transversal de compósito bio-inspirado mostrando o alinhamento das plaquetas obtido, (b) curva de tensão versus

deformação em função da fração volumétrica de plaquetas de alumina e (c) curva de tensão versus deformação comparando o comportamento mecânico de diferentes materiais naturais e dos compósitos bio-inspirados [57].

Munch *et al* [58] mostraram em seu trabalho a possibilidade de sintetizar compósitos polímero/cerâmico de grandes dimensões utilizando uma rota de processamento que envolve a técnica *freeze casting*. Tal técnica consiste no congelamento de uma determinada suspensão cerâmica com a subsequente sublimação do solvente que se encontra no estado sólido. Primeiramente, a solidificação do solvente é realizada de modo controlado tal que os cristais de gelo cresçam na forma de lamelas. Como a solubilidade da fase cerâmica na fase sólida do solvente é muito baixa, ao solidificar, os cristais do solvente comprimem a fase cerâmica entre si. Após o processo de sublimação, o corpo verde cerâmico resultante pode apresentar uma estrutura lamelar ou celular, dependendo dos parâmetros de processamento.

Os autores mostraram que este corpo cerâmico verde pode ser sinterizado e posteriormente infiltrado com uma fase polimérica. No presente estudo, o polímero utilizado para a infiltração foi o PMMA. Munch *et al* [58] verificaram a influência da ligação entre a fase polimérica e cerâmica no desempenho mecânico dos compósitos. Segundo os autores, quando a fase polimérica se encontra grafitizada na fase cerâmica, tanto a resistência mecânica como a tenacidade ao início de propagação de trincas são melhoradas. A Figura 29 mostra os resultados obtidos pelos autores.

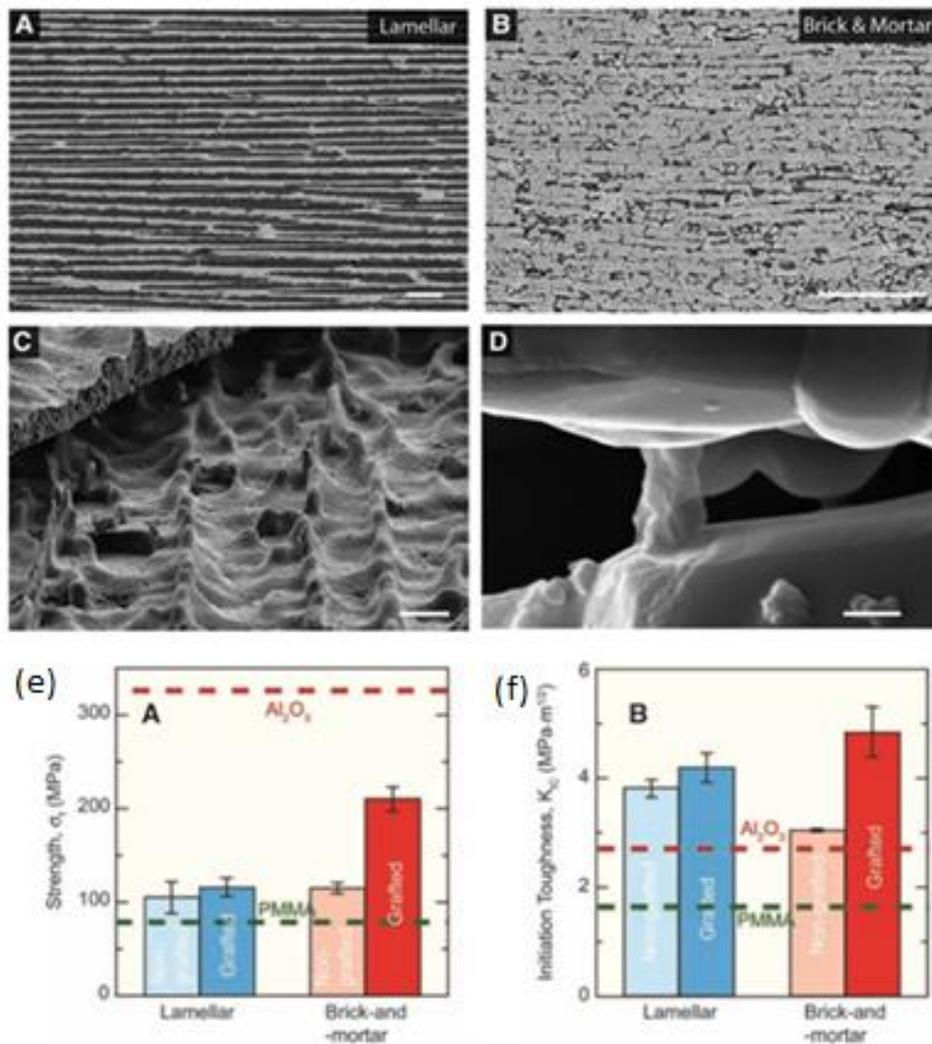


Figura 29 - Detalhes da microestrutura dos compósitos bio-inspirados: (a) estrutura lamelar, (b) estrutura *brick and mortar*, (c) detalhes da rugosidade superficial da fase frágil do compósito (alumina) e (d) imagem mostrando uma ponte de alumina ligando duas diferentes plaquetas de alumina. Comparativo de propriedades mecânicas dos diferentes compósitos bio-inspirados e seus constituintes: (e) resistência mecânica e (f) tenacidade ao início de propagação de trinca (K_{Ic}) [58].

Erb *et al* [59] desenvolveram uma nova técnica de alinhamento de partículas com alto coeficiente de aspecto com a utilização de campos magnéticos, conhecida como *Ultra High Magnetic Response (UHMR)*. Segundo

os autores, é possível obter o alinhamento destas partículas com campos magnéticos muito baixos, sendo estes da ordem do campo magnético de um ímã de geladeira. A eficiência do alinhamento depende tanto do tamanho das partículas bem como da resposta magnética destas. Erb *et al* [59] conseguiram alinhar partículas cujas composições não apresentam magnetização responsivas a campos magnéticos, pela adsorção física de nano partículas super paramagnéticas na superfície de plaquetas de alumina. Uma vez funcionalizadas, as plaquetas de alumina respondem a campos magnéticos como é mostrado na Figura 30.

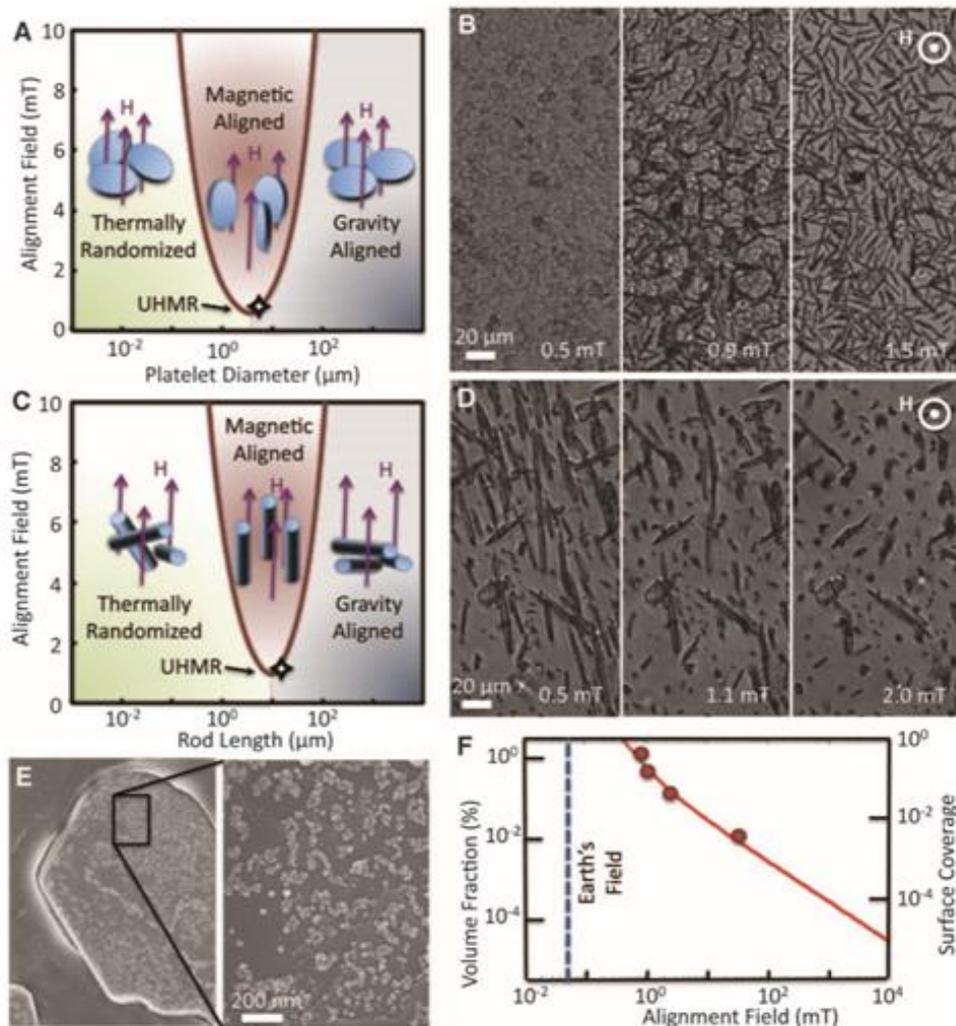


Figura 30 - (a) Gráfico ilustrativo da predominância dos mecanismos de alinhamento de plaquetas de alumina funcionalizadas com nano partículas super paramagnéticas (Fe₃O₄) em função do campo

magnético e tamanho de partícula. (b) Micrografias do alinhamento magnético das plaquetas de alumina responsivas magneticamente em função de campos magnéticos com intensidade crescente (esquerda para direita). (c) Gráfico ilustrativo da predominância dos mecanismos de alinhamento de fibras curtas funcionalizadas com nano partículas super paramagnéticas (Fe_3O_4) em função do campo magnético e tamanho de partícula. (d) Micrografias do alinhamento magnético de fibras curtas responsivas magneticamente em função de campos magnéticos com intensidade crescente (esquerda para direita). (e) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura ilustrando a adsorção das nano partículas super paramagnéticas na superfície de plaquetas de alumina e (f) dependência da resposta das plaquetas de alumina ao campo magnético em função da fração de área superficial de cobertura das nano partículas super paramagnéticas [59].

Desta forma, uma suspensão com as plaquetas de alumina funcionalizadas, ou seja, que possuem as nano partículas super paramagnéticas adsorvidas em sua superfície, podem ser alinhadas em qualquer direção seguindo o campo magnético aplicado. Além disso, os autores mostraram ser possível dispersar estas plaquetas de alumina funcionalizadas em resinas poliméricas e subsequentemente curá-las, obtendo-se assim um compósito polímero/cerâmica com reforço em uma determinada direção desejada.

Erb *et al* [59] mostraram ainda que é necessária a utilização de campos magnéticos giratórios para garantir que todas as plaquetas estejam com o mesmo alinhamento. Isto se deve ao fato de que cada plaqueta possui dois graus de liberdade e a variação do campo magnético permite que estas estejam completamente alinhadas em uma direção restringindo os graus de liberdade de movimentação destas. A Figura 31 mostra os possíveis alinhamentos que foram

obtidos pelos autores bem como as diferenças aplicando-se um campo magnético estático e um campo magnético giratório.

A técnica de alinhamento magnético desenvolvida por Erb *et al* [59] permite a obtenção de compósitos bio-inspirados com alto grau de organização estrutural via uma rota de processamento simples, apesar de requerer prévia funcionalização das partículas com alto coeficiente de aspecto e que estas estejam dispersas em um determinado solvente.

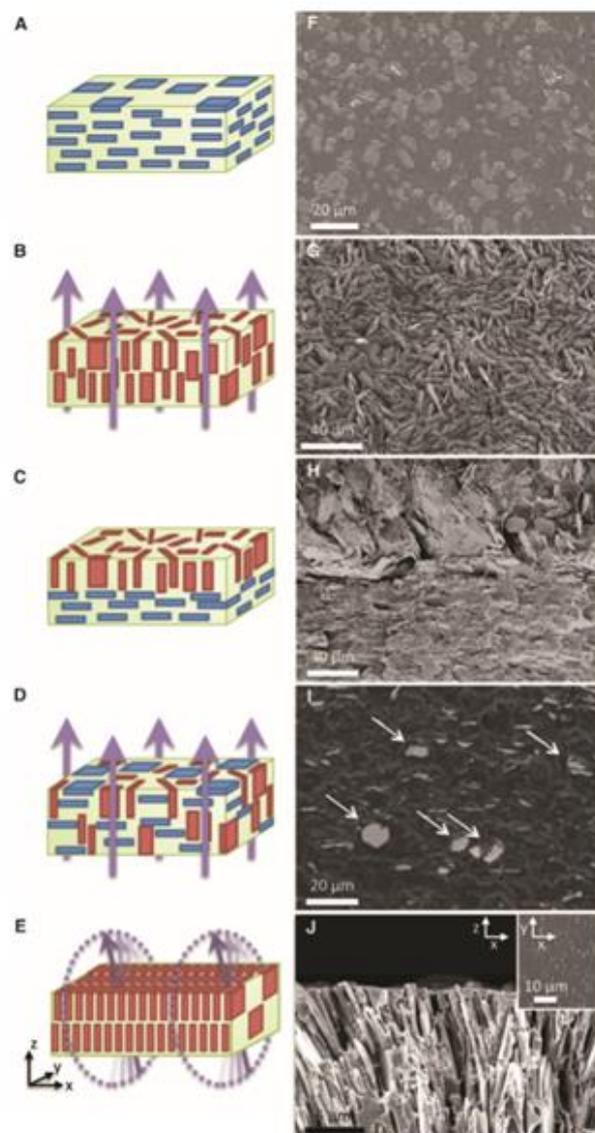


Figura 31 - Esquema ilustrativo e imagem de microscopia eletrônica de varredura de compósitos de alumina e poliuretano com diferentes alinhamentos: (a) e (f) plaquetas totalmente alinhadas em duas direções obtidas por

sedimentação, (b) e (g) plaquetas totalmente alinhadas em uma direção devido a campo magnético estático e unidirecional, (c) e (h) plaquetas parcialmente alinhadas em duas direções em diferentes camadas de alinhamento, (d) e (i) plaquetas alinhadas parcialmente em duas direções e (e) e (j) plaquetas totalmente alinhadas em duas direções devido a campo magnético girante [59].

Bouville *et al* [60] sintetizaram um compósito bio-inspirado cuja composição de fases cerâmicas é constituída de cerca de 95 % de α -alumina. Os autores utilizaram a rota de processamento *freeze casting* para obter um corpo verde com plaquetas de alumina parcialmente alinhadas em uma única direção. Posteriormente, tal corpo verde foi sinterizado via *spark plasma sintering* com a direção de compactação perpendicular à orientação das plaquetas de alumina. Durante a sinterização foi gerada uma fase vítrea entre as plaquetas de alumina cuja composição é baseada no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$. A Figura 32 mostra detalhes estruturais do compósito desenvolvido pelos autores bem como da madrepérola em diferentes escalas.

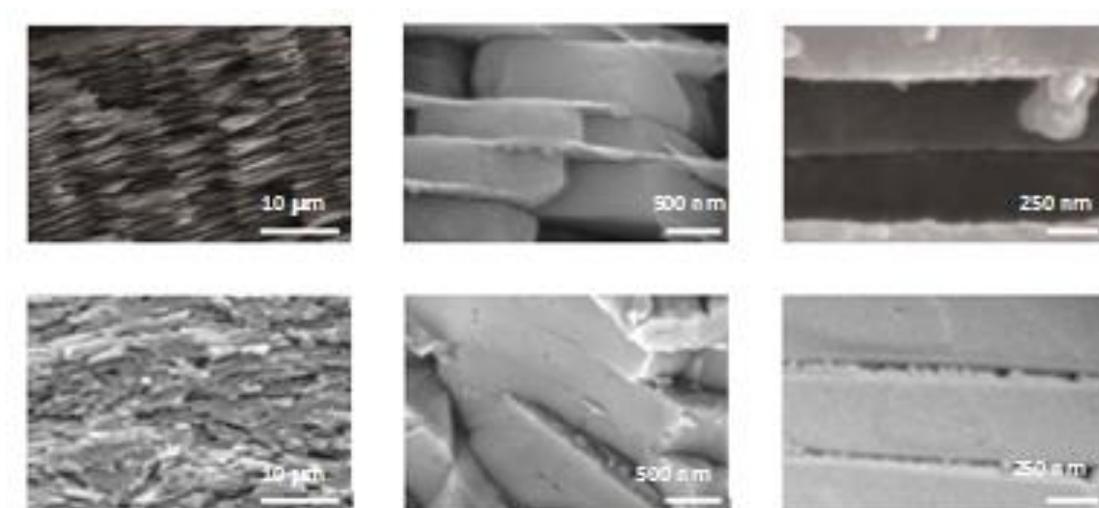


Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de diferentes características estruturais em diferentes escalas da

madrepérola (imagens superiores) e do compósito cerâmico *nacre-like alumina* (imagens inferiores) [60].

Desta forma o compósito cerâmico apresentou propriedades mecânicas muito superiores a alumina convencional com resistência mecânica 1,5 vezes superior e tenacidade à fratura 6,3 vezes à anterior. Além disso, o compósito apresentou propriedades mecânicas estáveis até a temperatura de 600 °C. Bouville *et al* [60] mostraram pela primeira vez que a mimetização de estruturas naturais é uma rota atrativa para o desenvolvimento de refratários com propriedades mecânicas otimizadas, apresentando alta resistência mecânica e tenacidade até temperaturas intermediárias (600 °C). Quando comparada as propriedades mecânicas de outros compósitos a base de alumina, a *nacre-like alumina* apresenta propriedades balanceadas conciliando alta resistência mecânica e alta tenacidade à fratura (Figura 33).

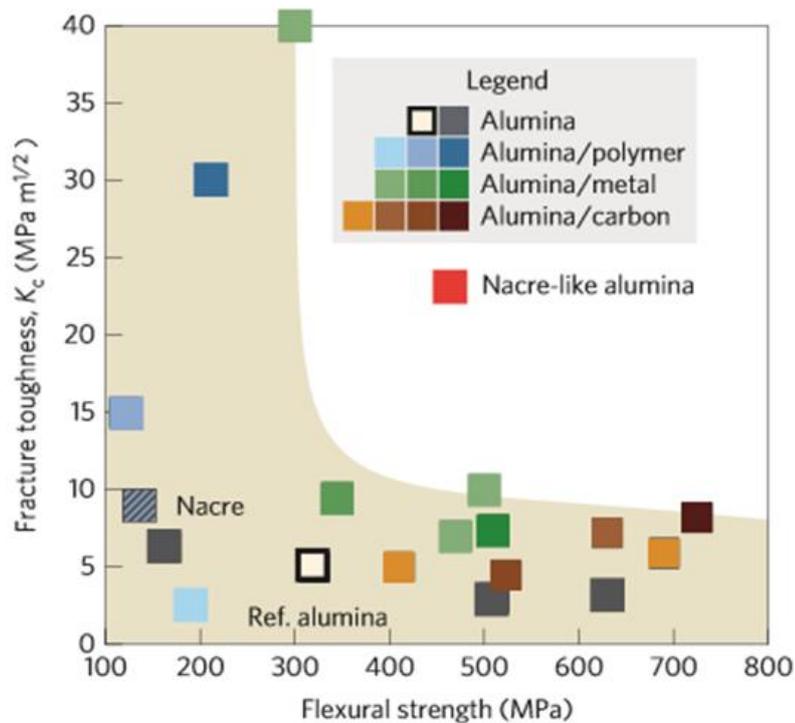


Figura 33 - Mapa de propriedades de tenacidade a fratura versus resistência mecânica para diferentes compósitos a base de alumina [60].

Wilkerson et al [61,62] desenvolveram recentemente um compósito bio-inspirado baseado em plaquetas de alumina (90 % em massa) e interfase de níquel (10 % em massa) obtidas por co-extrusão. A rota de processamento utilizada pelos autores permite a produção de amostras com grandes dimensões. O material desenvolvido por estes apresentou propriedades mecânicas estáveis até 900 °C. Apesar de uma baixa resistência mecânica (200 MPa), a tenacidade à fratura medida em até alta temperatura apresentou valores da ordem de 14 MPa m^{1/2} em 800 °C. Tais valores de tenacidade ao início de propagação de trincas em alta temperatura são muito bons comparados com outros materiais a base de alumina, porém apenas podem ser utilizados até a temperatura de 800 °C devido a grande queda nas propriedades mecânicas do material em temperaturas superiores.

Recentemente, Le Ferrand *et al* [63] desenvolveram uma nova técnica de síntese de materiais bio-inspirados na estrutura da *nacre*. Tal técnica é denominada *Magnetically Assisted Slip Casting*, sendo usualmente chamada de pelo acrônimo MASC. Esta nova rota de processamento permite a síntese de compósitos cerâmica/cerâmica, metal/cerâmica e polímero/cerâmica. Sua origem é vinculada a combinação de duas técnicas de processamento distintas: a colagem de barbotina e o alinhamento magnético de partículas com alto coeficiente de aspecto, que no caso são plaquetas de alumina. Assim, foi mostrado que ao se aplicar um campo magnético giratório durante o processo de colagem de barbotina, torna-se possível a obtenção de um corpo cerâmico verde com estrutura altamente hierarquizada. Posteriormente, este pode ser prensado a quente promovendo a coalescência da estrutura e resultando em um compósito denso e com estrutura próxima a *nacre* em diferentes escalas, desde nano até micro. A Figura 34 mostra os tipos de microestruturas que podem ser obtidas com esta rota de processamento.

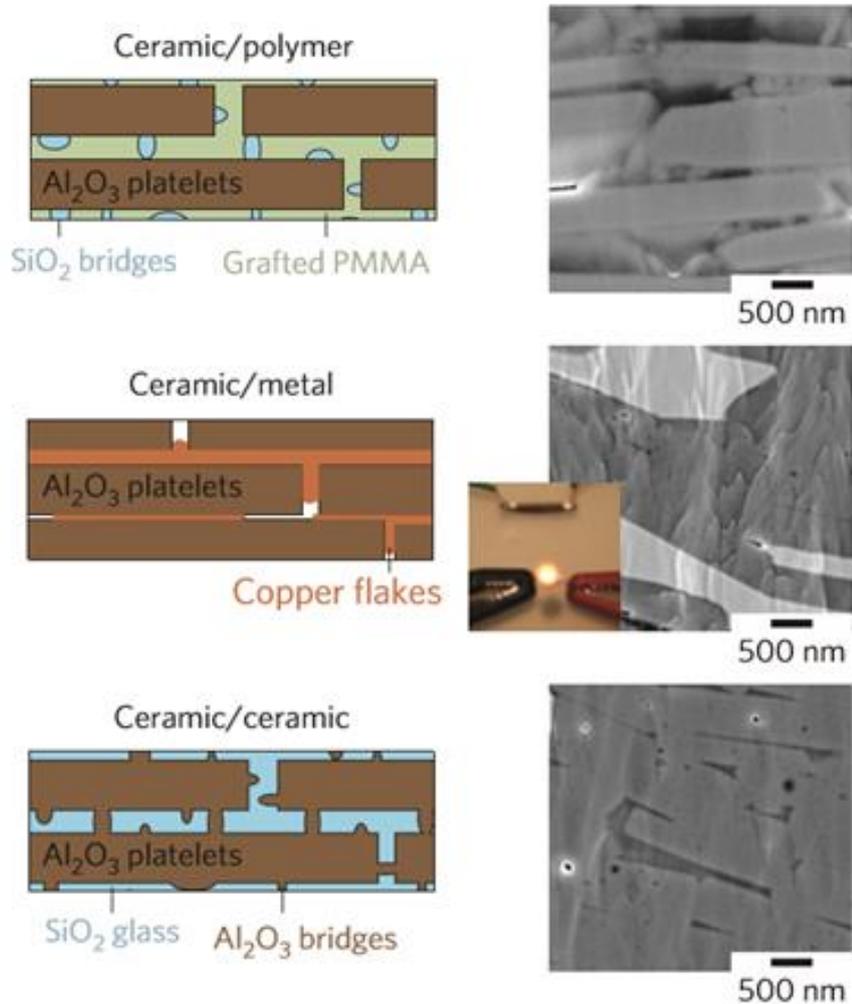


Figura 34 - Tipos de microestruturas bio-inspiradas possíveis de se obter com a utilização da rota de processamento *Magnetically Assisted Slip Casting* (MASC). Compósitos cerâmica/polímero, cerâmica/metal e cerâmica/cerâmica ordenados de cima para baixo [63].

A versatilidade demonstrada pelas novas rotas de processamento de materiais inspirados na natureza facilita a sua adequação para o desenvolvimento de cerâmicas refratárias de alto desempenho mecânico [60, 63]. Apesar dos resultados proeminentes obtidos por Bouville *et al* [29] a *nacre-like alumina* apresentou limitação de aplicação em altas temperaturas (máxima temperatura de uso 600 °C). Tal limite está associado a escolha das fases do compósito cerâmico desenvolvido pelos autores a qual apresentava uma fase

vítrea. Assim, uma melhor escolha da composição do sistema refratário deve elevar a temperatura máxima de utilização de compósitos refratários bio-inspirados.

Diversos autores exploraram a influência de distintas fases cristalinas em compósitos refratários bem como o impacto destas no comportamento termomecânico [64]. Foi visto que fases cristalinas a base de boro, como por exemplo, o borato de alumínio ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), apresentam uma boa estabilidade termomecânica quando usado em sistemas refratários com alumina e em quantidades controladas (abaixo de 5 % em massa) [64]. Os compósitos refratários a base de borato de alumínio e α -alumina apresentam grande resistência ao choque térmico devido ao bom acoplamento de suas propriedades térmicas e mecânicas [64]. A Tabela 3 elenca os valores das propriedades térmicas e mecânicas destas duas fases cristalinas.

Tabela 3 - Propriedades térmicas e mecânicas das fases cristalinas: borato de alumínio e alfa-alumina [65, 66].

Composição	Módulo de Young (GPa)	Resistência mecânica (MPa)	Expansão térmica linear (K^{-1})*	Condutividade térmica (W/m.K)**	Capacidade calorífica (J/kg.K)**
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	416,0	380,0	8,3	33,0	755,0
$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	350,0	242,0	5,0	8,0	1189,0

*Valores médios na faixa de temperatura de 0 a 1200 °C

** Valores obtidos a temperatura ambiente

Portanto, uma possível composição de compósitos refratários bio-inspirados com estabilidade em larga faixa de temperatura teria a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Como visto por distintos autores, a posição, tamanho e propriedade mecânica de cada uma das fases presentes na estrutura *nacre* afetam diretamente o desempenho mecânico do material [53, 54]. Desta forma,

a inserção do borato de alumínio como a fase do *interlayer* entre as plaquetas deve ser feita de forma precisa, adequando-se as rotas de processamento que permitem a obtenção de cerâmicas bio-inspiradas.

Uma das maneiras de se obter este efeito é pelo uso de um processo de sinterização que permita a formação *in situ* das fases cristalinas desejadas. Tal técnica é denominada de sinterização via fase líquida transiente, a qual se baseia na combinação da ligação via fase líquida transiente com a sinterização [46,64,67]. Desta forma, possibilita-se aliar as características positivas da sinterização via fase líquida, como maior taxa de difusão e menor fricção entre as partículas, com a eliminação da fase líquida residual, uma vez que esta irá reagir com a matriz cerâmica formando uma fase cristalina com alto ponto de fusão. Assim, a sinterização via fase líquida transiente permite temperaturas de sinterização muito abaixo das tradicionais com o benefício de formação *in situ* da fase cristalina desejada, cuja localização na estrutura pode ser engenheirada com uma escolha estratégica de reagentes.

Desta forma, a combinação da rota de processamento MASC [63] com a sinterização via fase líquida transiente [64] possibilitaria a síntese de um composto bio-inspirado de composição $Al_2O_3/9Al_2O_3.2B_2O_3$ que apresentaria estabilidade termomecânica em grande faixa de temperaturas. Como visto na Tabela 3, as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais influenciam diretamente na sua estabilidade e comportamento em alta temperatura, sendo que o entendimento dos fatores que influenciam estas propriedades é de suma importância afim de se engenheirar materiais de alto desempenho. Além disso, os refratários bio-inspirados apresentam grande potencial de aplicação como material estrutural e como barreira térmica onde os desempenhos térmicos e mecânicos devem ser otimizados.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Obtenção de propriedades efetivas de estruturas porosas de espumas cerâmicas via simulação computacional

5.1.1 Avaliação das propriedades térmicas efetivas de estruturas porosas de espumas cerâmicas

A avaliação das propriedades térmica efetivas das estruturas porosas via simulação computacional foi realizada em duas etapas de forma a se obter a condutividade térmica destas.

Como as estruturas de interesse apresentam alta tortuosidade, podem ser aproximadas por poros isolados pois a participação da convecção nestes na transferência de calor é desprezível. Assim, a condutividade térmica pode ser calculada pela combinação linear da condutividade térmica por condução (fônons) e por radiação térmica (ondas eletromagnéticas).

A condutividade térmica por condução foi obtida por meio do modelo de Litovsky (seção 4.1 do capítulo Revisão Bibliográfica). Ao utilizar este modelo (Equação 6) o termo " M " (coeficiente utilizado para contabilizar o efeito de barreiras térmicas na microestrutura, como por exemplo, contornos de grão) foi considerado com o valor de 1 enquanto que o valor da condutividade térmica por condução da parte sólida (k_s) foi obtido a partir de medidas experimentais de cerâmicas com tamanhos de grãos próximos aos das estruturas porosas [41].

Já a condutividade térmica por radiação foi obtida utilizando-se a aproximação difusiva (modelo de Rosseland) da equação de transferência de calor por radiação. Nesta aproximação, o valor do coeficiente de extinção (C_{ext}) foi obtido utilizando-se a teoria de Mie (apêndice D) para porosidades abaixo de 70 % (poros são considerados isolados). Para se obter os valores dos coeficientes de extinção foi utilizado o software MiePlot desenvolvido por Philippe Laven [68].

Além disso, para ser possível simular estruturas porosas mais complexas, levando-se em consideração outras características microestruturais, foi utilizada a aproximação por dipolos discretos (apêndice G) a partir da qual pode se simular estruturas porosas com poros isolados ou que contenham janelas interconectando-os. Para isto foi utilizado o software DDScat [69]. O software permite obter diferentes resultados de interesse, dentre os quais o coeficiente de extinção espectral foi utilizado para calcular a condutividade térmica por radiação via modelo de Rosseland.

5.1.2 Avaliação das propriedades mecânicas de estruturas porosas de espumas cerâmicas

A avaliação das propriedades mecânicas das estruturas porosas foi realizada por meio de um software escrito na linguagem de programação Python utilizando o pacote FEniCS [70], o qual permite a resolução numérica de equações diferenciais (ordinárias ou parciais) baseado no método dos elementos finitos. Maiores detalhes sobre o uso deste pacote de programação podem ser encontrados no apêndice H.

Assim, de forma a avaliar a influência das diferentes características da estrutura das cerâmicas porosas nas propriedades e desempenho mecânico destas, a simulação direta de volumes elementares representativos (VERs) destes materiais foi realizada por meio do software desenvolvido.

Primeiramente, foram geradas distribuições espaciais de poros esféricos por meio do pacote YADE – DEM [71], o qual se baseia no método dos elementos discretos. Foi desenvolvido um *script* (apêndice I) para se obter um determinado volume elementar representativo cúbico com um valor de porosidade específico. Por este programa, é possível obter VER controlando a porosidade e a distribuição de tamanho de poros, podendo esta ser monomodal, normal, lognormal ou alguma outra obtida experimentalmente. Uma vez gerada a distribuição espacial de poros, a posição e dimensão (raio) destes é exportada para um arquivo de texto, o qual é utilizado pelo programa de simulação via

método dos elementos finitos para gerar a malha, constituída de elementos tetraédricos, do meio poroso ao se subtrair estes poros esféricos de um cubo.

O programa de simulação mecânica desenvolvido (apêndice K) com o pacote de simulação FEniCS baseia-se na elasticidade linear [70]. As equações utilizadas no programa baseiam-se na equação de Navier conforme explicitado na Equação 18.

$$\sigma = \lambda(\nabla \cdot \mathbf{u})I + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) \quad (18)$$

onde na Equação 18, λ e μ (módulo de cisalhamento) são os parâmetros de Lamé que podem ser determinados pelas Equações 19 e 20, respectivamente.

$$\lambda = \frac{3K(3K - E)}{9K - E} \quad (19)$$

$$\mu = \frac{3KE}{9K - E} \quad (20)$$

onde E é o módulo de Young do material sólido e K é o módulo volumétrico. Integrando por partes a Equação 18, obtém-se a forma variacional fraca deste problema de elasticidade linear, a qual é representada na Equação 21, onde Ω constitui todo o domínio e $\partial\Omega$ representa a fronteira do domínio.

$$\int_{\Omega} (\sigma : \nabla v) dx = \int_{\Omega} f \cdot v dx + \int_{\partial\Omega} (\sigma \cdot n) ds \quad (21)$$

Para resolver a forma variacional fraca acima foram utilizados elementos de Lagrange com interpolação linear. O apêndice K traz detalhes sobre o programa desenvolvido para realizar as simulações mecânicas dos meios porosos bem como da obtenção da forma variacional fraca.

5.2 Obtenção das propriedades de cerâmicas bio-inspiradas densas via simulação computacional

5.2.1 Avaliação do comportamento térmico cerâmicas com estruturas bio-inspiradas

A avaliação do comportamento térmico das estruturas bio-inspiradas densas para obtenção de suas propriedades efetivas foi realizada em duas etapas, uma vez que a condutividade térmica destes pode ser escrita como a combinação linear entre a condutividade térmica por condução (fônons) e por radiação (ondas eletromagnéticas).

A primeira etapa consistiu no uso do software ShengBTE, o qual baseia-se em uma metodologia mista para a resolver a equação de transporte de Boltzmann (apêndice A), para calcular a condutividade térmica por fônons destes materiais até a temperatura de 1200 °C [73]. Tal metodologia é utilizada nesta etapa devido ao caráter lamelar da estrutura de materiais bio-inspirados na madrepérola. Como tais características estruturais influenciam diretamente no caminho livre médio dos fônons, esta metodologia faz-se necessária.

A segunda etapa, da simulação térmica, foi dedicada ao cálculo da condutividade térmica por radiação. Nesta, foi utilizada a aproximação difusiva da interação da radiação com a microestrutura (modelo de Rosseland) onde os coeficientes de extinção espectral (C_{ext}) foram obtidos por meio do software DDScat utilizando a aproximação dos dipolos discretos ("Discrete Dipole approach" - apêndice G) [69].

Alternativamente, foram elaborados programas na linguagem de programação Python para calcular a refletividade de microestruturas baseada na teoria de Fresnel. Esta aproximação, baseada na teoria clássica do eletromagnetismo possibilita obter indiretamente os coeficientes óticos deste tipo de estrutura baseados na sua capacidade de refletir a radiação térmica incidente. Além disso, tal aproximação apresenta um baixo custo computacional. Maiores detalhes sobre o programa bem como a teoria podem ser encontrados no apêndice J.

5.3 Síntese de cerâmicas densas bio-inspiradas

A rota de processamento utilizada para a síntese das cerâmicas bio-inspiradas densas consiste na combinação sinérgica entre duas tecnologias distintas: a *Magnetically Assisted Slip Casting* (MASC) e a sinterização via fase líquida transiente.

A MASC, desenvolvida por Le Ferrand *et al* [63], baseia-se na combinação da colagem de barbotina com a técnica de alinhamento magnético de partículas com alto coeficiente de aspecto, como as plaquetas de alumina utilizadas no presente trabalho para a preparação da suspensão cerâmica. Primeiramente é realizada a funcionalização das plaquetas de alumina (Ronafclair Whitesaphir - Merck) de forma a torná-las atuantes magneticamente. Tal processo é realizado pela adsorção de nanopartículas super paramagnéticas de óxido de ferro (EMG 705 - Ferrotech) na superfície das plaquetas quando em meio aquoso. Posteriormente, estas são tratadas termicamente a 110 °C/2h de forma que a adsorção das nanopartículas na superfície da alumina seja permanente.

Após a funcionalização das plaquetas, estas são utilizadas em conjunto com nano partículas de alumina (TmDar – Taimei – tamanho médio de 180 nm) para preparar uma suspensão cerâmica. Nesta etapa da rota de processamento, deve ser adicionado o agente sinterizante, no caso o ácido bórico (H_3BO_3 - Sigma Aldrich – analytic purity 99.0 %), que irá formar a fase cristalina (borato de alumínio - $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) entre as plaquetas no corpo cerâmico final. Para tal, foi utilizado o agente dispersante Dolapix (Zschimmer & Schwartz). Após a mistura das matérias primas, a suspensão é tratada em ultrassom para dispersar homogeneamente os seus constituintes. Após a homogeneização, é adicionado polivinilpirrolidona (PVP – Sigma Aldrich) que atua tanto como espessante da suspensão (aumentando assim sua viscosidade) como ligante do corpo cerâmico verde a ser obtido após o processamento.

Uma vez com a suspensão pronta, esta foi submetida a colagem na presença de um campo magnético giratório para alinhar as plaquetas de alumina perpendicularmente ao fluxo de retirada de água pelo molde poroso de gesso.

Após esta etapa, o corpo verde foi submetido a um tratamento térmico a 60 °C/4h para sua secagem. A utilização do campo magnético giratório possibilitou a obtenção de um corpo verde com estrutura altamente hierarquizada e com grande organização espacial. Tal organização é imprescindível de forma a obter um corpo cerâmico altamente hierarquizado após a sinterização deste. A Figura 35 apresenta o fluxograma experimental da rota de processamento utilizada.

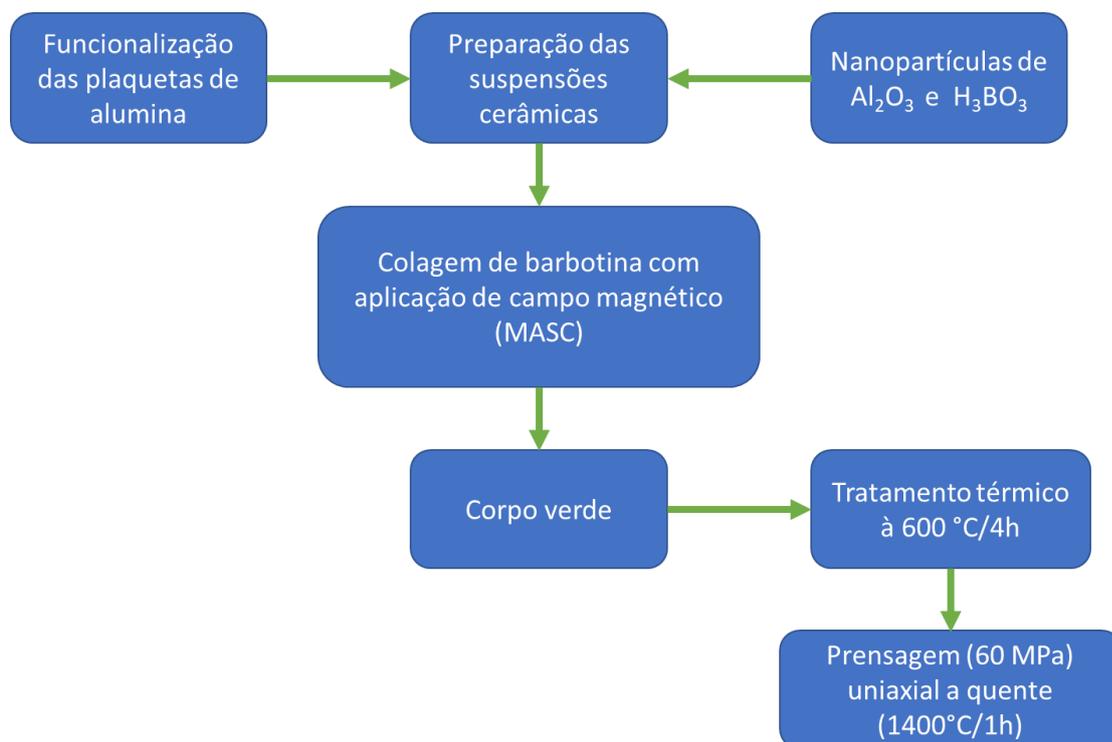


Figura 35 - Fluxograma da rota de processamento utilizada para a manufatura das amostras bio-inspiradas.

Após a secagem, o corpo verde é tratado termicamente a 600 °C/5h para eliminar os componentes orgânicos provenientes da etapa de colagem de barbotina além de desidratar o ácido bórico, transformando-o em óxido de boro (B_2O_3). Posteriormente, o corpo cerâmico verde é prensado a quente à 1400 °C/1h de forma a sinterizá-lo.

As composições das suspensões cerâmicas preparadas para a colagem de barbotina sob campo magnético em rotação encontram-se na Tabela 4. Todas as suspensões apresentam 25 % em volume de fração sólida.

Tabela 4 - Composições dos compósitos bio-inspirados sintetizados.

Reagente	Composições (%)							
	HP00	HP05	HP10	HP15 (low)	HP15	HP15 (high)	HP20	HP25
H₂O	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7
Dolapix	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H₃BO₃	0,0	0,5	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0	2,5
Plaquetas de Al₂O₃ funcionalizadas	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0
Nanopartículas de Al₂O₃	3,0	3,0	3,0	1,5	3,0	4,5	3,0	3,0
PVP	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Como pode ser observado na Tabela 4, tanto a quantidade de interfase (percentual de ácido bórico) como a densidade de pontes entre plaquetas (percentual de nanopartículas de alumina) foram variadas a fim de verificar o impacto destes na resistência mecânica dos refratários bio-inspirados.

5.4 Técnicas de caracterização

5.4.1 Densidade e porosidade aparente

A densidade e porosidades aparente (DA e PA respectivamente) foram obtidas pelo método de Arquimedes segundo a norma ASTM C830-00 [63]. Tal método consiste na medida da massa das amostras cerâmicas em três configurações: completamente seca (massa seca - m_s), encharcada por fluido (massa úmida - m_u) e imersa em fluido (massa imersa - m_i) cujo densidade é ρ_l .

Com estes três valores, pode se calcular a densidade e porosidade aparente dos corpos cerâmicos utilizando as fórmulas abaixo.

$$PA = 100 \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \quad (16)$$

$$DA = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \rho_l \quad (17)$$

Estas medidas de densidade e porosidade são denominadas aparentes, uma vez que caso haja poros ou defeitos fechados, ou seja, sem interconexões com a superfície, estes não são contabilizados no cálculo, levando a resultados que diferem da densidade e porosidade reais do material.

5.4.2 Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados no equipamento DIL 806 da TA Instruments. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10 °C/minuto até 1200 °C em atmosfera ambiente. Os ensaios foram realizados medindo o deslocamento relativo das cerâmicas refratárias bio-inspiradas em diferentes direções com relação ao alinhamento das plaquetas de alumina.

5.4.3 Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X dos espécimes cerâmicos foram realizados em amostras na forma de pó, partindo de ângulos de difração de 10° até 70° com uma velocidade de varredura de 2°/minuto. O equipamento utilizado foi o Bruker (D8 Focus, radiação CuK α [$\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$] com filtro de níquel e passo de varredura de 0.02°). A partir dos espectros de difração foi realizada a identificação das fases cristalinas com o software TOPAS Bruker.

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando-se o equipamento LEO 1530, Zeiss, Germany. As imagens foram obtidas a partir amostras com e sem recobrimento de platina (espessura do recobrimento 3 nm) no modo de aquisição *in-lens*. As taxas de aceleração de elétrons utilizadas variaram entre 3KeV e 5KeV.

5.4.5 Análise de composição e orientação cristalográfica da microestrutura

Mapas de orientação cristalográfica (*electron backscatter diffraction - EBSD*) e composição (*electron dispersive X-ray detector - EDX*) da secção transversal das amostras bio-inspiradas foram obtidas por meio do equipamento FEI Magellan 400. O polimento das amostras foi realizado pelo *broad ion beam* utilizando uma aceleração de íons de 6 KV enquanto a amostra encontrava-se em rotação constante para evitar o aquecimento desta. Após o polimento, as superfícies das amostras receberam um recobrimento de carbono (6 nm) para serem posteriormente submetidas a análise de EDX e EBSD, que foram realizadas com uma aceleração de elétrons de 20 KV e resolução espacial de 100 nm.

5.4.6 Microindentação

Os ensaios de micro indentações foram realizados com o equipamento MXT-a (Wolpert – Germany) sob o controle de força aplicada e indentador Vickers. Foram realizadas indentações em secções transversais em relação ao alinhamento das plaquetas de alumina das amostras bio-inspiradas de forma a verificar a influência da presença da fase borato de alumínio presente entre as plaquetas de alumina. Os ensaios realizados também avaliaram a influência da orientação do indentador com relação ao alinhamento das plaquetas de alumina.

5.4.7 Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação foram realizados na máquina CSM Ultra Nanoindenter (Anton Paar TriTec, Peseux, Switzerland) com controle de profundidade do indentador Berkovich. A presença do controle de carga e descarga durante o ensaio, possibilita a obtenção pontual de propriedades mecânicas (dureza e módulo de Young) utilizando o método Oliver-Pharr [64]. Foram realizadas 225 nanoindentações seguindo um padrão quadrado de 25 por 25 pontos com espaçamento de 500 nm entre estes e profundidade de 50 nm. Os ensaios foram efetuados em secções transversais em relação ao alinhamento das plaquetas de alumina das amostras bio-inspiradas de forma a se obter as propriedades mecânicas das diferentes fases que compõem as amostras.

5.4.8 Resistência mecânica

A resistência mecânica dos espécimes cerâmicos foi avaliada segundo a norma ASTM C1211-13 [65]. Foi utilizada a máquina universal de ensaios Shimadzu com o sensor de deslocamento "LVDT" (*Linear Variable Differential Transformer*). Os ensaios foram feitos em flexão em 3 pontos utilizando um aparato experimental feito de aço. A geometria dos espécimes utilizados para os ensaios segue na Tabela 5.

Tabela 5 - Requisitos geométricos dos espécimes ensaiados em flexão em 3 pontos segundo a norma ASTM C1211-13 [74].

Ensaio	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)
Flexão em 3 pontos	2,0	1,5	25

5.4.9 Tenacidade ao início de propagação de trinca

As medidas de tenacidade foram obtidas seguindo duas normas técnicas distintas, a ASTM E 399 e a ASTM C 1421 [75,76]. A primeira foi desenvolvida para materiais metálicos e traz os procedimentos padrões para aferir a tenacidade ao início de propagação de trinca [75]. Já a segunda, é a norma técnica utilizada para medidas da mesma propriedade, porém para materiais cerâmicos [76]. Ambas diferem em respeito a metodologia de cálculo bem como a geometria dos espécimes a serem ensaiados. No caso da ASTM E 399, o valor da força aplicada utilizada no cálculo é o valor onde a curva força *versus* deslocamento apresenta sua primeira não linearidade. Já para a ASTM C 1421, o valor utilizado corresponde ao valor máximo de força na curva força *versus* deslocamento.

A Tabela 6 traz os requisitos geométricos para os espécimes a serem ensaiados perante ambas as normas.

Tabela 6 - Requisitos geométricos das amostras ensaiadas em flexão em 3 pontos para as normas ASTM E 399-12 e C 1421-16 [75,76].

ASTM E 399-12			
Entalhe (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)	Largura (mm)
1,4	20,0	3,0	1,5
ASTM C 1421			
1,6	20,0	4,0	3,0

As equações utilizadas para realizar o cálculo da tenacidade ao início de propagação de trinca pelas normas ASTM E 399 e C 1421 são apresentadas nestas [75,76]. Foi utilizada uma nomenclatura única para as equações provenientes de ambas as normas.

$$K_{I-ASTM\ C1421} = g \left[\frac{P_i S}{h W^{\frac{3}{2}}} \right] \left[\frac{3 \left(\frac{a_0}{W} \right)^{1/2}}{2 \left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^{3/2}} \right]$$

$$g = g \left(\frac{a_0}{W} \right) = \frac{\left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \left(\frac{a_0}{W} \right) + 2.7 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 \right) \right]}{1 + 2 \left(\frac{a_0}{W} \right)}$$

$$K_{I-ASTM\ E399} = f \left(\frac{a_0}{W} \right) \left[\frac{P_i S}{h W^{\frac{3}{2}}} \right]$$

$$f \left(\frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left(\frac{a_0}{W} \right)^{1/2} \left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \left(\frac{a_0}{W} \right) + 2.7 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 \right) \right]}{\left[2 \left(1 + 2 \frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^{3/2} \right]}$$

onde, a_0 (m) é o comprimento do entalhe, P_i (N) é a força aplicada, W é a espessura da amostra, S (m) é a distância entre os suportes do aparato experimental onde a amostra é posicionada e h é a diferença entre a espessura da amostras e o comprimento do entalhe. No caso da norma ASTM C1421, o valor de P_i utilizado corresponde ao máximo da curva de força *versus* deslocamento obtido experimentalmente. Já para a ASTM E399, corresponde a primeira não linearidade obtida na curva de carregamento.

Os entalhes nas amostras foram gerados com uma serra de fio diamantado cuja espessura é de 200 μm . A seguir todos os entalhes foram aprofundados utilizando-se uma suspensão de partículas de diamante (diâmetro menor que 1 μm) e uma lâmina de aço inox de espessura de 100 μm e formato em "V".

5.4.10 Microscopia ótica

O microscópio ótico DM 6000 B (Leica - Switzerland) foi utilizado para obter micrografias das amostras antes e após os ensaios de medida de tenacidade ao início de propagação de trincas. As laterais das amostras receberam polimento ótico utilizando a seguinte sequência de lixas cujo *mesh*

são: 180, 320, 500, 800, 1200 e 2000. A partir das micrografias foi possível medir o comprimento do entalhe. Além disso, este também foi utilizado acoplado ao aparato micro mecânico para as medidas de curva R dos materiais bio-inspirados.

5.4.11 Medidas de curva R

As medidas de resistência a propagação de trinca foram obtidas utilizando o microscópio ótico DM 6000 B (Leica - Switzerland) acoplado com o aparato micro mecânico Marciniak para ensaio mecânico em flexão em 3 pontos. A princípio, as medidas de curva R seguiram a norma ASTM E1820 (preparo das amostras), porém devido ao comportamento mecânico do material na fratura, esta não poderia mais ser utilizada para efetuar os cálculos. Assim, foi desenvolvida uma nova metodologia para o levantamento das curvas R baseando-se no formalismo da teoria da elasticidade para o cálculo de fatores de intensificação de tensões para *kinked cracks* (vide Resultados e Discussões) [68]. Como os refratários bio-inspirados apresentam duas trincas simétricas propagando ao mesmo tempo, o princípio da superposição de efeitos foi utilizado para avaliar a curva R do material [69]. Desta forma, a presente tese propõe uma nova maneira de medir a curva R de materiais bio-inspirados.

5.4.12 Propriedades mecânicas em alta temperatura

As propriedades mecânicas em alta temperatura foram avaliadas no *Imperial College London*. As propriedades ensaiadas foram a resistência mecânica e a tenacidade ao início de propagação de trincas em flexão em 3 pontos. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios *Instron* com um forno a vácuo da Materials Research Furnace Inc. As medidas foram efetuadas nas temperaturas de 750 °C, 900 °C e 1200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, vácuo de 10^{-5} torr e taxa de carregamento de $1 \mu\text{m s}^{-1}$. A geometria

dos espécimes foram baseados na norma ASTM C-1421 e as dimensões destes segue nas Tabelas 5 e 6.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Projeto de microestruturas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas

As espumas cerâmicas a serem utilizadas para isolamento térmico em alta temperatura devem apresentar baixa condutividade térmica em longa faixa de temperatura, desde ambiente até alta. A Figura 36 apresenta a dependência da condutividade térmica efetiva para os diferentes mecanismos de transferência de calor em função da temperatura. Pode ser observado que o mecanismo de transferência de calor principal muda com a temperatura, sendo que acima de 1000 °C a transferência de calor por radiação térmica é o dominante enquanto em temperatura ambiente a condução lidera. A condutividade térmica efetiva apresentada na Figura 36 é dada pela combinação linear da condutividade térmica de todos os mecanismos representados no mesmo gráfico.

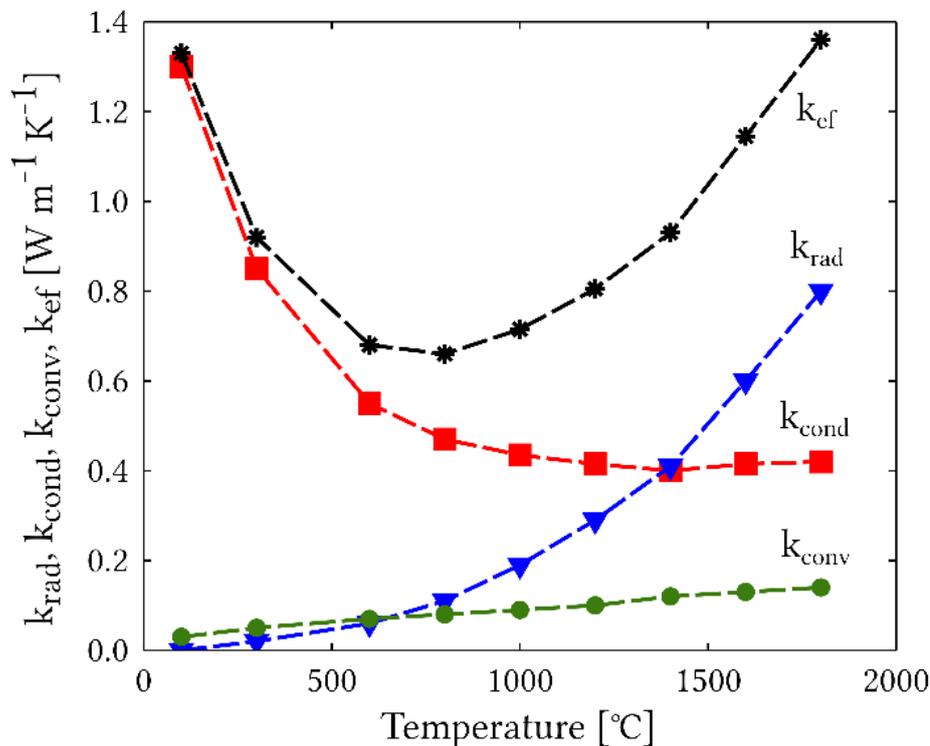


Figura 36 – Ilustração da condutividade térmica efetiva e a contribuição dos principais mecanismos de transferência de calor em função da temperatura [77].

No caso de espumas cerâmicas, utilizadas como isolantes térmicos em alta temperatura, a contribuição do mecanismo de transferência de calor por convecção é desprezível devido ao tamanho típico de poro (abaixo de 2,0 mm) e a alta tortuosidade da estrutura [77]. Assim, a avaliação do impacto das diferentes características microestruturais destes materiais na condutividade térmica efetiva pode ser feita pela aferição numérica baseada em modelos teóricos ou semi-empíricos de forma a auxiliar no projeto de estruturas, conforme descrito na secção 5.1.1 do capítulo Materiais e Métodos.

As próximas secções deste capítulo farão uso de diferentes aproximações teóricas e/ou semi-empíricas de forma a avaliar o impacto dos diferentes descritores microestruturais (apêndice I) no desempenho térmico destes materiais. Entretanto, é imprescindível a verificação prévia da capacidade de

predição das propriedades térmicas por meio da simulação numérica com os modelos teóricos e semi-empíricos quando em comparação com resultados experimentais.

6.1.1 Avaliação da capacidade de predição dos modelos teóricos e semi-empíricos

Antes do uso extensivo de um determinado modelo, teórico e/ou semi-empírico, para explorar diferentes cenários de otimização do projeto de microestrutura de cerâmicas porosas para isolamento térmico em alta temperatura, faz-se necessária a validação do grau de predição dos resultados obtidos por estes quando comparados com medidas experimentais dos materiais. Assim, utilizando os modelos de Litovsky e Rosseland, conforme descritos na seção 5.4.1 do capítulo Materiais e Métodos, foram realizados os cálculos da condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas de alumina até a temperatura de 1200 °C. Os dados utilizados para alimentar os modelos numéricos são descritos na referência [77].

A Figura 37 apresenta os valores de condutividade térmica efetiva, experimentais e numéricos de uma espuma cerâmica de alumina com 71,2 % de porosidade. A simulação numérica foi realizada considerando-se a distribuição de tamanho de poros da espuma conforme reportada na literatura [41].

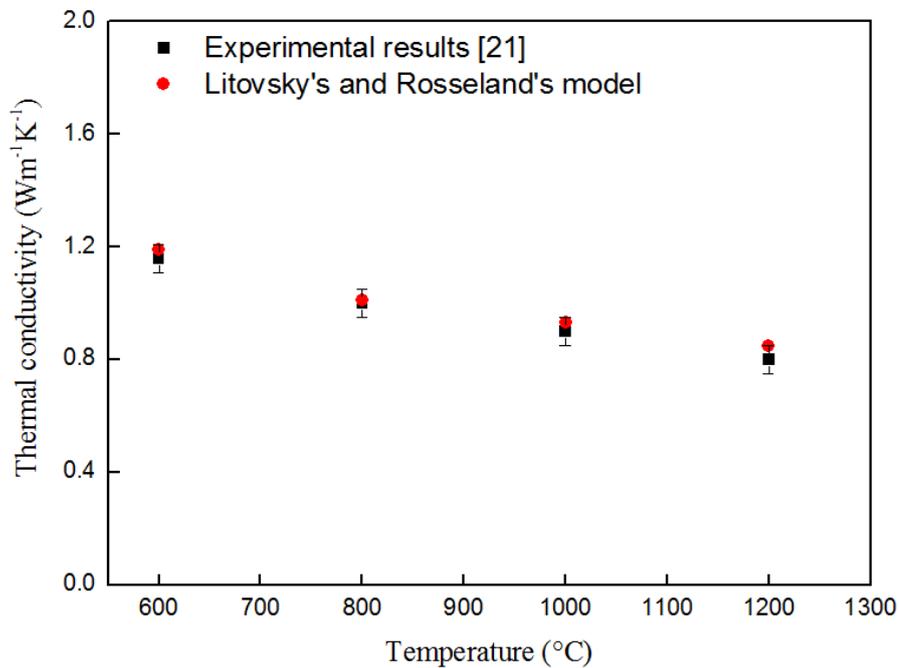


Figura 37 – Condutividade térmica efetiva experimental e numérica (obtida pelo uso conjunto dos modelos de Litovsky e Rosseland) em função da temperatura para uma espuma cerâmica de alumina com 71,2 % de porosidade [77].

Os resultados gerados pela simulação numérica apresentaram uma boa concordância com as medidas experimentais (desvio percentual máximo por volta de 9 %) em função da temperatura, o que valida o uso desta abordagem (vide Materiais e Métodos, secção 5.4.1) para explorar o impacto das diferentes características microestruturais das espumas cerâmicas na condutividade térmica efetiva com o intuito de otimizar o projeto de microestrutura.

Adicionalmente, ao comparar o grau de predição dos modelos considerados com outros disponíveis na literatura, vemos que este apresentou uma boa precisão na avaliação da condutividade térmica efetiva sendo esta da ordem de outros modelos utilizados [78]. Itoh *et al* [78] Os autores utilizaram um modelo considerando a condutividade térmica das diferentes fases presentes no

material com composição de alumina, mulita e poros. Em sua avaliação tanto experimental como teórica, o desvio percentual máximo obtido pelos autores foi de 4,17 % para medidas em temperatura ambiente, onde a condutividade térmica por condução é predominante nos materiais.

6.1.2 Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de espumas cerâmicas em altas temperaturas

De forma a avaliar o impacto que diferentes características microestruturais teriam sob a condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas, esta secção foi dividida em 3 partes. Tais divisões são necessárias devido ao grau de resolução e pré-requisitos de cada modelo de interação da radiação com a matéria utilizados na presente tese. No caso da teoria de Mie (secções 6.1.2.1 e 6.1.2.2), este se beneficia da teoria da superposição para estimar os coeficientes de extinção espectral (necessários para o cálculo da condutividade térmica por radiação) sendo necessário apenas a distribuição de tamanho de poro e a porosidade. No caso da aproximação por dipolos discretos (DDA), a posição de cada poro, além da distribuição de tamanho e porosidade) é imprescindível para avaliar tal coeficiente.

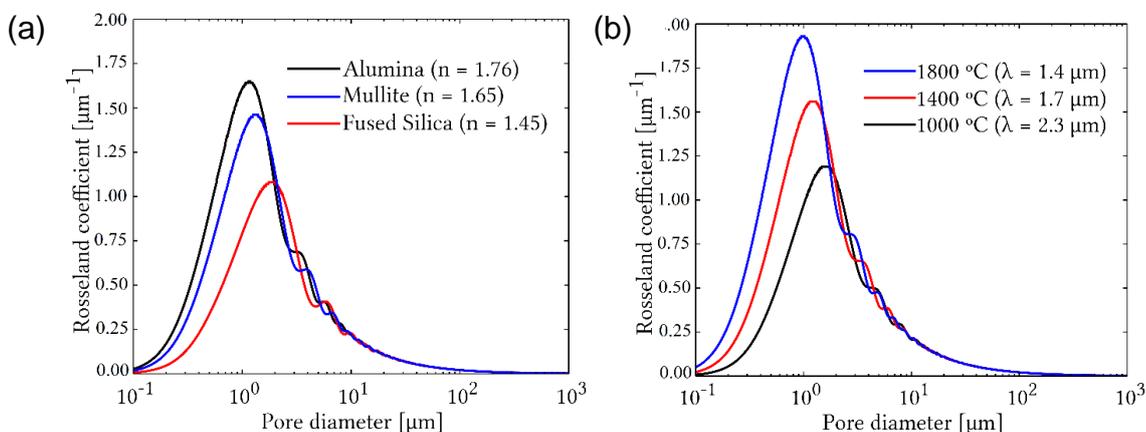
6.1.2.1 Influência do tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas com distribuições monomodais

Conforme descrito na secção 5.4.1 do capítulo Materiais e Métodos, o cálculo da condutividade efetiva de espumas cerâmicas pode ser realizado considerando-se os poros como isolados (devido à alta tortuosidade da estrutura). Assim, ao efetuar a avaliação desta propriedade térmica deve-se primeiramente calcular o coeficiente de Rosseland, o qual é idêntico ao

coeficiente de extinção espectral (considerando apenas um comprimento de onda) do pico de emissão para uma temperatura de interesse.

A Figura 38 apresenta a dependência do coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro (para distribuições monomodais) para espumas cerâmicas com (a) diferentes materiais compondo a matriz (parte sólida) à 1500 °C e com 70 % de porosidade, (b) de alumina (índice de refração $n = 1.76$) com 70 % de porosidade e diferentes temperaturas (comprimentos de onda do pico de emissão) e (c) de alumina à 1800 °C com diferentes porosidades.

Como pode ser visto em todos os gráficos da Figura 38, o coeficiente de Rosseland apresenta um valor máximo global cuja posição aparenta depender tanto do material que constitui a matriz das espumas cerâmica bem como da temperatura, ou seja, o comprimento de onda do pico de emissão. Em (a), o aumento no valor do índice de refração do material que compõe a matriz das espumas cerâmica leva a um aumento na intensidade do pico e a um deslocamento do valor máximo do coeficiente de Rosseland para tamanho de poros menores. Tal comportamento tem correlação direta com a interação da radiação com a matéria, que neste caso foi avaliada por meio da teoria de Mie (vide apêndice D). Ao elevar-se a diferença entre os índices de refração da fase sólida para um mesmo comprimento de onda, reduz-se o tamanho de poro necessário para a ocorrência do pico de extinção, além de aumentar a sua intensidade.



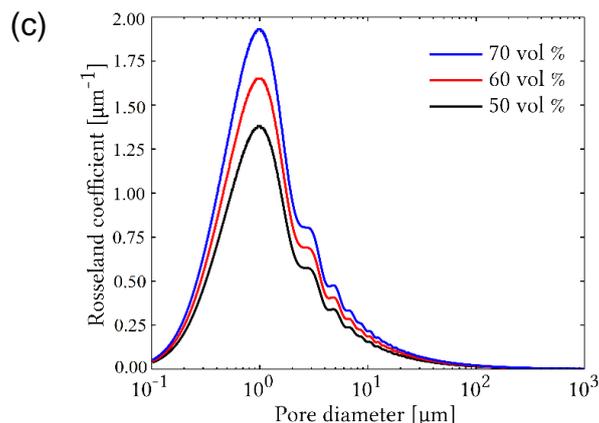


Figura 38 - Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro (para distribuições monomodais) para (a) diferentes materiais que compõem a matriz de espumas cerâmicas à 1500 °C e com 70 % de porosidade, (b) para espumas cerâmicas de alumina ($n = 1.76$) com 70 % de porosidade e diferentes temperaturas (comprimentos de onda do pico de emissão) e (c) para espumas de alumina à 1800 °C com diferentes porosidades [77].

A Figura 38 (b) elucidada que com o aumento de temperatura e consequente diminuição no comprimento de onda do pico de emissão, o qual segue a lei de Wien [79], ocorre um deslocamento no pico do coeficiente de Rosseland para valores de tamanho de poro menores. Adicionalmente, também pode ser observado um aumento na intensidade do pico com o aumento da temperatura devido a mais forte interação da radiação com a microestrutura da espuma cerâmica.

A Figura 38 (c) apresenta o impacto do aumento da porosidade de espumas de alumina no coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro quando em 1800 °C. A elevação na densidade de espalhadores de radiação na matriz da espuma leva a um aumento no coeficiente de espalhamento e consequentemente no coeficiente de Rosseland, uma vez que esses também o compõem.

Os resultados apresentados na Figura 38 são consistentes com os reportados por Chen *et al* [80]. Os autores observaram que a elevação do espalhamento da radiação térmica (comprimentos de onda entre 0,7 e 4,0 micros) por poros da ordem de micron em comparação com nanométricos.

Recentemente Hu *et al* [81] também observaram esta mesma tendência. Os autores calcularam a secção de choque de espalhamento de radiação eletromagnética para poros nano e micrométricos para uma longa faixa de comprimentos de onda. Foi visto que para comprimentos de onda de radiação eletromagnética acima de 700 nm, poros micrométricos apresentam uma maior secção de choque quando comparados com os nanométricos, ou seja, interação de forma mais efetiva com a radiação. Os resultados obtidos pelos autores estão em acordo com os obtidos na Figura 38.

Levando-se em consideração o padrão de comportamento das curvas apresentadas na Figura 38 e lembrando-se que o coeficiente de Rosseland encontra-se no denominador da Equação 13, as curvas de condutividade efetiva de espumas cerâmicas devem apresentar um padrão inverso ao observado para os coeficientes de Rosseland em função do tamanho de poro, ou seja, um valor de mínimo, como pode ser visto na Figura 39.

A Figura 39 (a) apresenta os valores calculados da condutividade efetiva de uma espuma cerâmicas de alumina com 70 % de porosidade em diferentes temperaturas. Como pode ser observado, com o aumento da temperatura os valores da condutividade térmica efetiva, na região de mínimo, diminuem, pois, a parcela da condutividade térmica por condução sofre uma redução de valor. Nesta faixa de tamanho de poros (0,5 à 3,0 μm), os valores da condutividade térmica por radiação são quase nulos para todas as temperaturas devido à forte interação entre a radiação e a microestrutura do material que reduz a propagação da radiação térmica ao longo do material. Apesar da mudança do perfil das curvas em função da temperatura existe uma faixa de tamanho de poros para o qual todas as curvas apresentam valores mínimos de condutividade térmica efetiva. Tal faixa compreende entre 0,5 a 3,0 μm de diâmetro de poro e pode ser chamada de faixa ótima para redução desta propriedade.

Ao avaliar diferentes materiais para compor a matriz cerâmica das espumas vê-se que a mesma faixa de tamanho de poro ótimo, correspondentes aos menores valores de condutividade térmica efetiva, são obtidas, conforme ilustrado na Figura 39 (b).

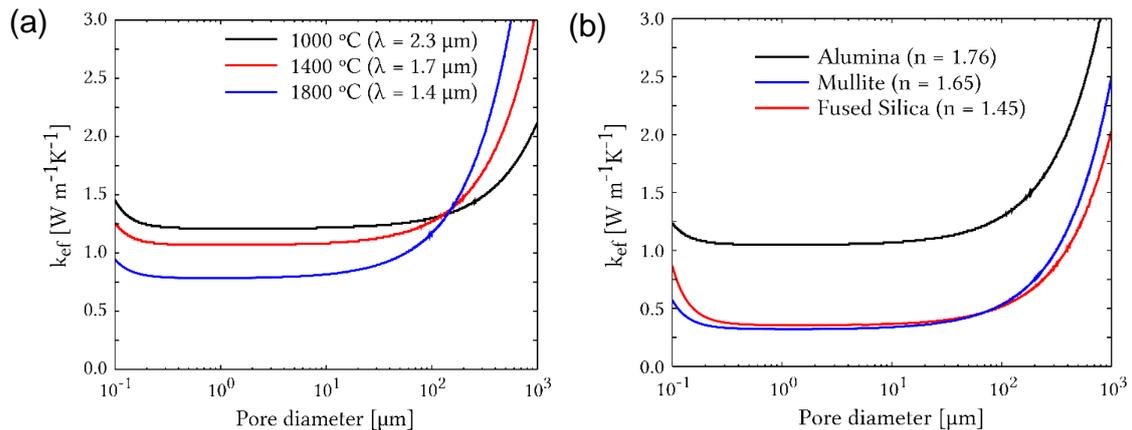


Figura 39 – Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas (a) de alumina com porosidade de 70 % em diferentes temperaturas e (b) de alumina, mulita e sílica fundida com 70 % de porosidade em 1500 °C [77].

A Figura 39 (b) apresenta os valores da condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas com 70 % de porosidade e diferentes composições à 1500 °C. Como pode ser observado, as diferentes curvas apresentam a mesma faixa de tamanho de poro ótimo para reduzir a condutividade térmica efetiva. As diferenças entre estes valores para as espumas cerâmicas compostas pelos materiais residem nas diferenças da condutividade térmica por condução entre estes, uma vez que na região de tamanho de poro ótima a condutividade térmica por radiação térmica é quase nula para todas as espumas.

Tais resultados estão de acordo com o trabalho de Liu *et al* [82]. Os autores utilizaram negro de fumo como aditivo nas formulações cerâmicas de alumina para a indução de poros. Eles variaram a quantidade deste aditivo afim

de verificar a influência deste na condutividade térmica e resistência mecânica à fratura das amostras de alumina porosa, obtendo porosidades e distribuições de tamanho de poros distintas. A partir dos resultados obtidos pelos autores é possível observar que para as amostras com tamanho médio de poros na faixa ótima observada nos gráficos da Figura 39 foram as que apresentaram as menores condutividades térmicas efetivas até a temperatura de 1000 °C.

Portanto os resultados apresentados na presente secção mostram que o aumento na porosidade (até o limite de 70 % para que o pressuposto de poros isolados seja válido), o controle do tamanho de poro (entre 0,5 e 3,0 μm) além da escolha apropriada do material que compõem a matriz da espuma cerâmica são diretrizes para a síntese de espumas cerâmicas para isolamento térmico de alto desempenho. Entretanto, as diretrizes relacionadas previamente apresentam um determinado limite acerca de sua validade uma vez que apenas distribuições monomodais de poros foram considerados, limitando assim porosidade a um valor máximo de 70 % para manter o pressuposto de poros isolados. Apesar de existirem rotas de processamento que permitem a manufatura de materiais com controle rígido de tamanho de poro e posicionamento destes [33] (largamente utilizadas na síntese de cristais fotônicos), as rotas usuais de processamento para a síntese de espumas cerâmicas geram distribuições de tamanho de poros com determinadas variâncias, as quais dependem do método empregado [83]. Assim, faz-se necessário avaliar a influência da distribuição de tamanhos de poro, que não monomodais, e seus parâmetros na condutividade térmica efetiva das espumas cerâmicas.

6.1.2.2 Influência da distribuição e tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas

Usualmente os materiais porosos apresentam distribuição de tamanho de poros que seguem funções normal ou log-normal, as quais são apresentadas ilustrativamente na Figura 40. Cada rota de processamento pode resultar

diferentes distribuições de tamanho de poros cujo parâmetros, como valor médio e variância, são alteráveis baseado nos parâmetros de processo [83]. Como pode ser observado na Figura 40, ambas as funções apresentam o mesmo valor médio e variâncias, porém diferem no perfil da curva.

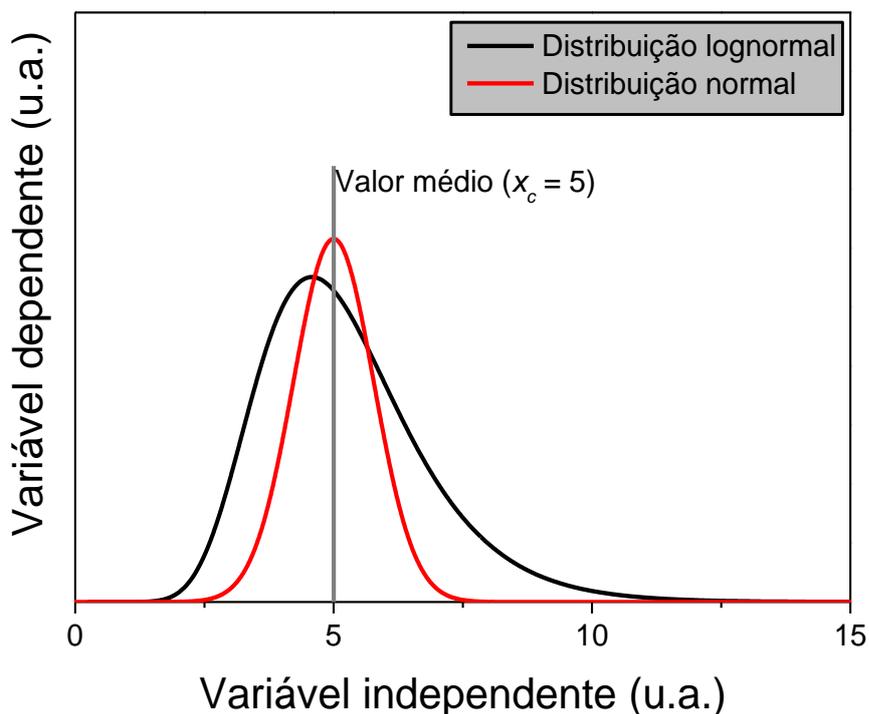


Figura 40 – Imagem ilustrativa das distribuições normal e log-normal com um valor médio de 5,0 u.a. e mesma variância (0,5 u.a.).

Segundo Peelen *et al* [84], a avaliação do impacto de distribuições de tamanho de poros nas propriedades térmicas de estruturas porosas não é amplamente estudada devido à dificuldade de se reproduzir a distribuição destes a partir de uma função matemática. Segundo os autores, as distribuições que melhor descrevem os dados experimentais são as funções normal e log-normal.

No caso de espumas cerâmicas que apresentem os mesmos valores de tamanho médio de poro e variância, porém diferentes tipos de distribuição, essas irão apresentar desempenhos térmicos distintos. Assim, será explorado a influência das características de cada tipo de distribuição (normal e log-normal) para posteriormente comparar os seus desempenhos. Considerando-se distribuições log-normal com diferentes variâncias, o impacto destas no coeficiente de Rosseland pode ser visto na Figura 41 (a), a qual apresenta este em função do diâmetro de poro médio. Como pode ser visto, ao elevar a variância da distribuição, a intensidade de pico do coeficiente de Rosseland cai, além de ser deslocado para valores de poro médio maiores. Tal comportamento se deve a uma menor eficiência no espalhamento da radiação ao considerar o comprimento de onda do pico de emissão de corpo negro à 1500 °C. Devido ao caráter direcional e ondulatório da radiação térmica, considerando apenas um comprimento de onda (o de maior intensidade), o aumento na variância da distribuição reduz a eficiência no espalhamento de luz. Estes resultados obtidos estão de acordo com as observações e conclusões obtidas por Peelen *et al* [84].

Na seção anterior, pôde ser visto que, para uma determinada temperatura, ou seja, comprimento de onda de emissão da radiação, o tamanho do poro impacta diretamente no coeficiente de espalhamento (Figura 38). Uma distribuição de tamanho de poro pode ser visualizada como uma superposição de distribuições unimodais com diferentes quantidades de espalhadores. Assim, baseando-se no princípio da superposição de efeitos, o coeficiente de Rosseland será dado pela superposição de efeito dos coeficientes de Rosseland individuais de cada distribuição unimodal que compõem uma determinada distribuição. Portanto, ao alargar a variância desta, a parcela relativa à faixa de tamanho de poro que apresenta maior efetividade no espalhamento da radiação será menor alterando assim o comportamento e forma da curva do coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro.

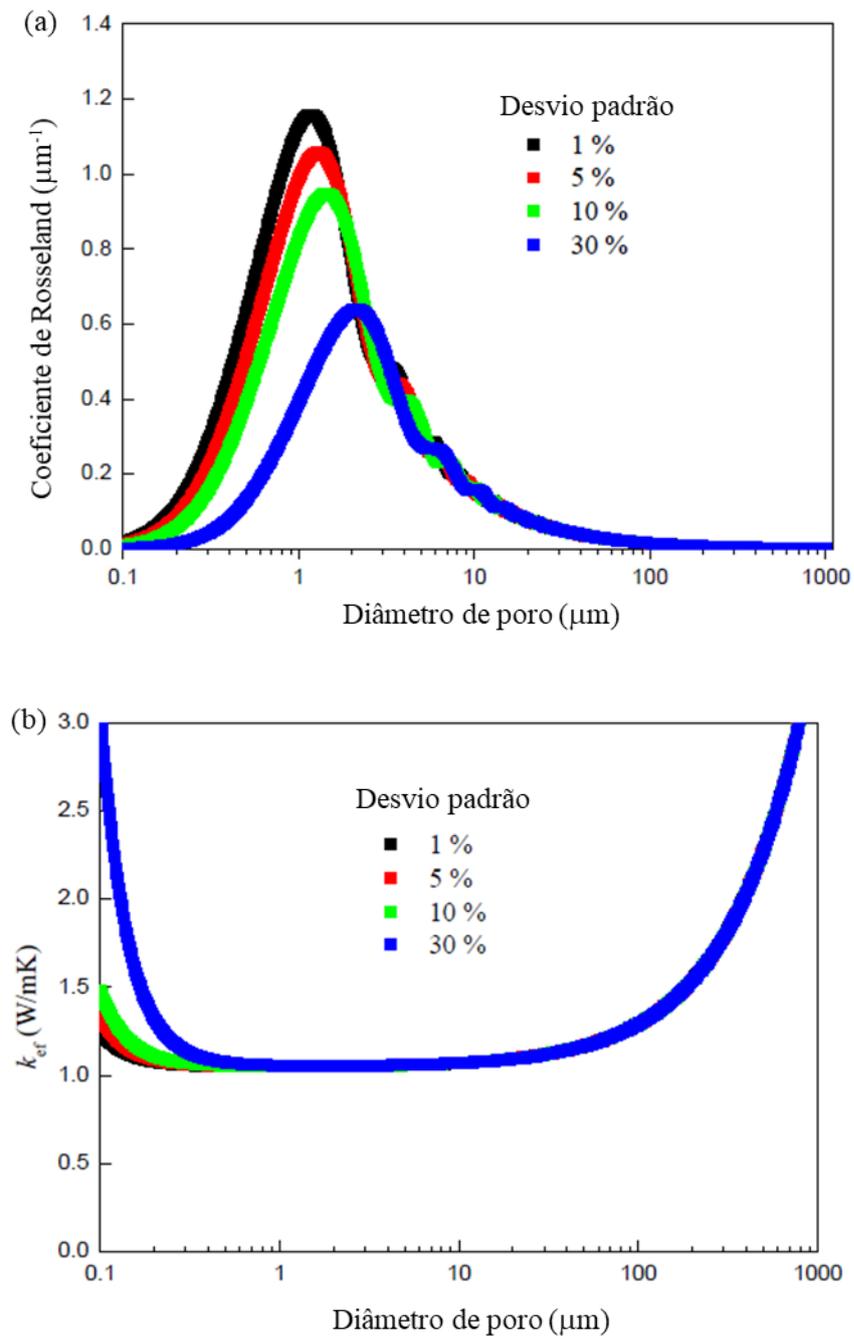


Figura 41 – (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições log-normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo

distribuições log-normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C.

Ao calcular a condutividade térmica efetiva levando-se em consideração os coeficientes de Rosseland previamente calculados para diferentes distribuições log-normais, as curvas em função do tamanho médio de poro apresentam os perfis conforme apresentados na Figura 41 (b). Como pode ser observado no gráfico, o aumento na variância da distribuição desloca a faixa de tamanho ótimo de poros para valores de tamanho médio maiores. Isto se deve principalmente ao deslocamento observado nas curvas da Figura 41 (a) que impactam diretamente no cálculo da condutividade térmica por radiação.

Estes resultados estão de acordo com os valores experimentais obtidos por Liu *et al* [85]. Os autores sintetizaram cerâmicas porosas de alumina com diferentes porosidades e distribuição de tamanhos de poro. Ao analisar os resultados obtidos pelos autores, pode-se observar que uma das amostras apresentam uma distribuição de tamanho com baixa variância e tamanho médio da ordem de 2 μm , e outra com distribuição mais larga e tamanho médio de 7 μm . No gráfico de condutividade térmica das amostras deste trabalho referenciado pode-se observar o melhor desempenho da amostra com menor tamanho médio de poro e distribuição mais estreita, apesar desta possuir menor porosidade (6 % de diferença).

Adicionalmente, a mesma tendência foi observada nas medidas experimentais de condutividade térmica apresentadas no trabalho de Zhang *et al* [86]. Os autores mostraram que até 1200 °C, distribuições mais estreitas de tamanho de poro apresentaram uma menor condutividade térmica que distribuições mais largas, para um mesmo tamanho médio de poro e porosidade.

Comportamento parecido pode ser observado quando distribuições normais são consideradas. A Figura 42 (a) apresenta o coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro médio para distribuições normais com diferentes variâncias para espumas cerâmicas de alumina com 70 % de porosidade e à

1500 °C. O gradativo aumento na variância das distribuições levou a uma efetiva redução na intensidade do espalhamento e ao deslocamento do pico para valores de tamanho de poro médio superiores.

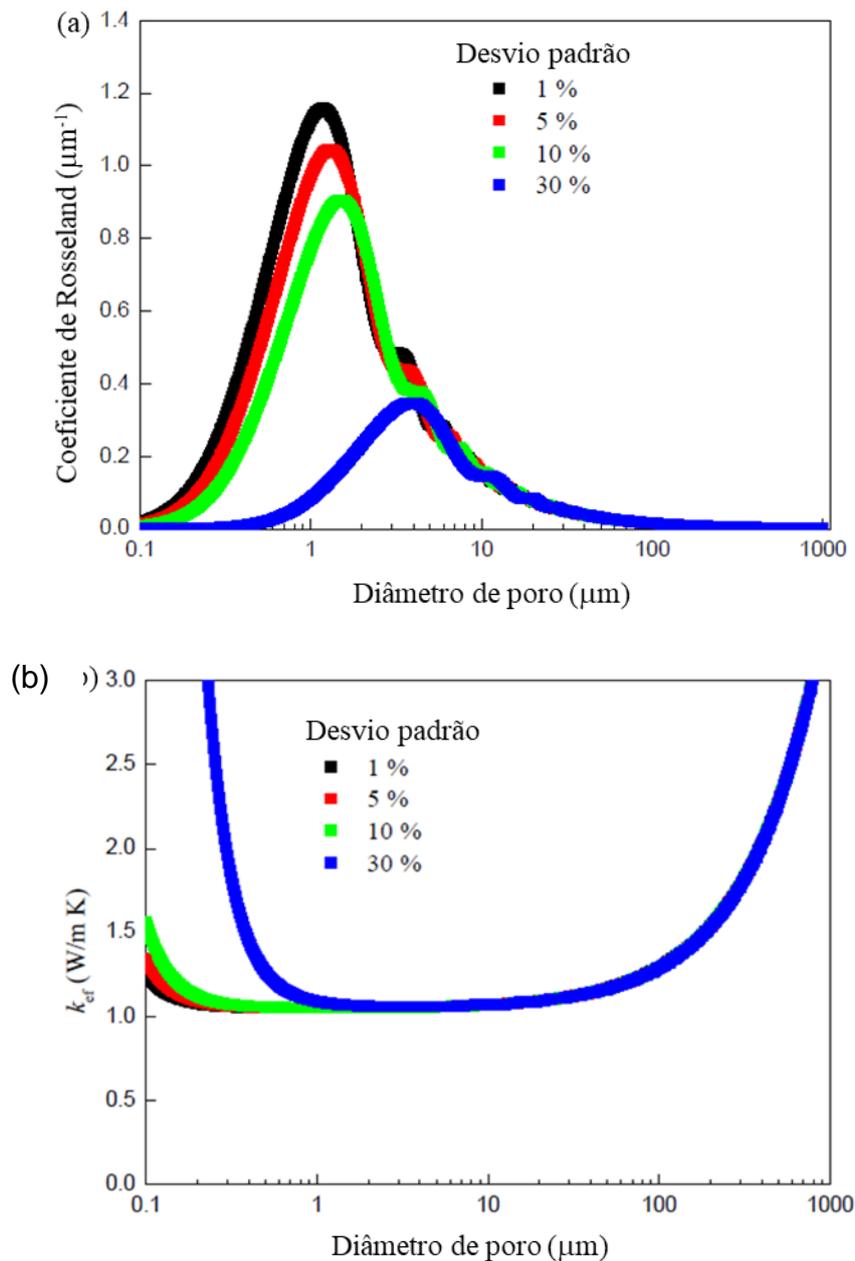


Figura 42 – (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições

normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições normais com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade à 1500 °C.

A Figura 42 (b) apresenta os valores de condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para distribuições normais com diferentes variâncias para espumas de alumina com 70 % de porosidade em 1500 °C. Conforme ocorreu para o caso de distribuições log-normais, no caso das distribuições normais as variações nos perfis do coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro devido ao aumento na variância impactaram diretamente na condutividade térmica efetiva das espumas cerâmicas. A faixa de tamanho de poro ótima é deslocada e sofre estreitamento com o aumento da dispersão nos valores de tamanho de poro nas distribuições.

Comparando-se o efeito das diferentes distribuições, pode-se observar que para o mesmo valor de variância a distribuição normal leva a uma redução de intensidade e deslocamento de pico mais significativa que a log-normal no coeficiente de Rosseland para espumas de alumina com 70 % de porosidade em 1500 °C como apresentado na Figura 43 (a). Para valores baixos de variância (1 %), ambas distribuições apresentam o mesmo perfil de curva enquanto, para valores altos (30 %) o coeficiente de Rosseland para a distribuição normal são menores e seu pico apresenta um deslocamento maior para maiores tamanhos médios de poros.

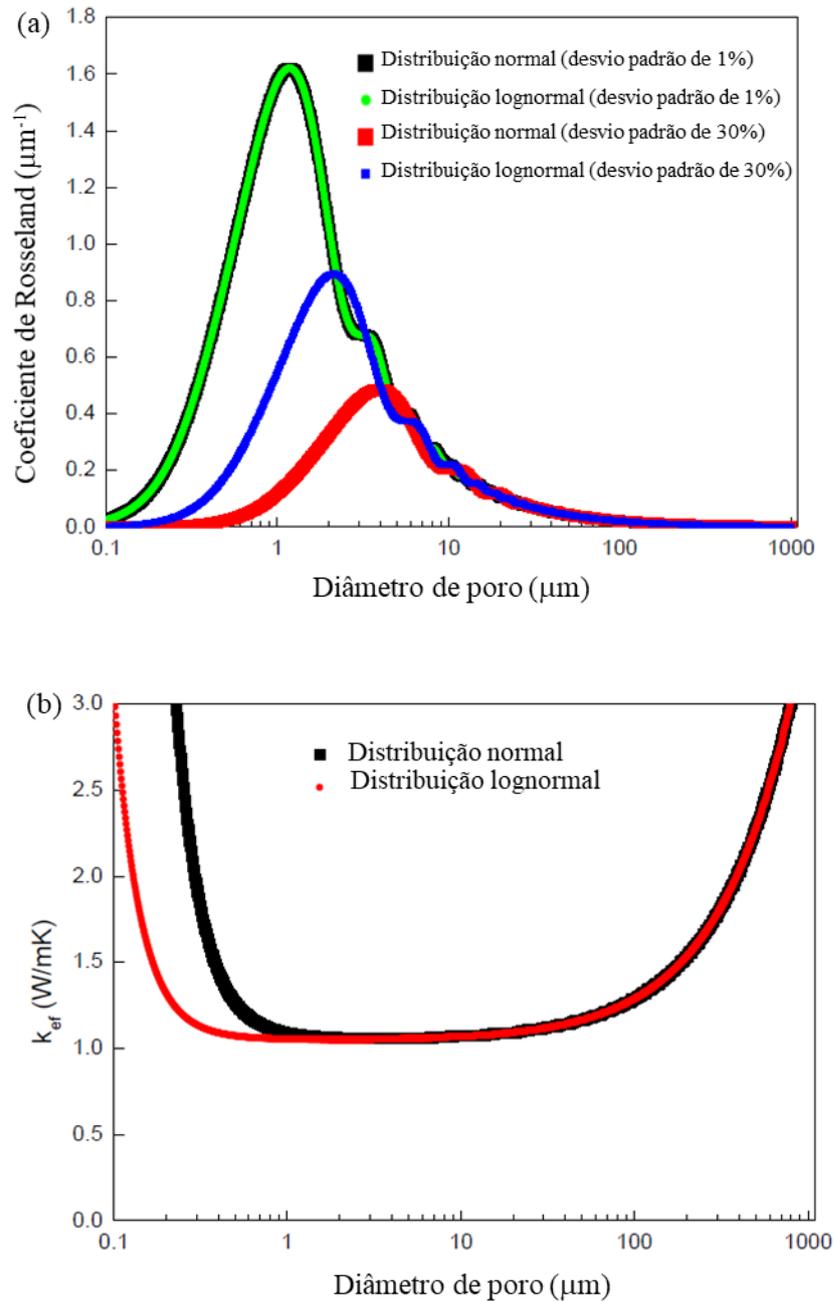


Figura 43 - (a) Coeficiente de Rosseland em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina seguindo distribuições normal e log-normal com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °. (b) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho médio de poro para espumas cerâmicas de alumina, seguindo distribuições normal e log-normal com diferentes variâncias, com 70 % de porosidade em 1500 °C.

Tais diferenças no perfil das curvas do coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro médio entre ambas distribuições impactam diretamente na faixa de tamanho ótimo de poro, como pode ser visto na Figura 43 (b) a qual apresenta a condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas de alumina com 70 % de porosidade em 1500 °C. Estas diferenças observadas têm em seu cerne as diferenças dos perfis de ambas distribuições (Figura 40). Como a distribuição normal é simétrica em relação ao seu valor médio, haverá estatisticamente um mesmo número de poros menores e maiores.

No caso da distribuição log-normal, por esta não ser simétrica e apresentar uma maior densidade de poros com diâmetro maior que o seu valor médio, o impacto destes para tamanhos de poro na escala nanométrica será menor quando comparado à distribuição normal. Assim, a faixa de tamanho de poro média considerando-se a distribuição normal será mais estreita que para a log-normal.

O método utilizado até o momento para avaliar o impacto de diferentes características microestruturais na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas apresenta algumas limitações, pois apenas distribuições normais e log-normais foram consideradas. Assim, um modelo geométrico baseado no método dos elementos finitos foi desenvolvido para que fosse possível estimar a condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas com alta porosidade (acima de 70 %) e considerando uma distribuição de tamanhos de poros tri-modal.

A Figura 44 apresenta os modelos geométricos utilizados nestas simulações que utilizaram o software comercial ABAQUS Simulia. A Figura 44 (a) mostra o modelo geométrico considerando-se apenas distribuições monomodais de tamanho de poro e uma porosidade de 60 %. Já a (b) apresenta o modelo geométrico da distribuição de tamanho de poro utilizado para avaliar a condutividade efetiva de espumas cerâmicas com 86,6 % de porosidade. A imagem na (c) apresenta detalhes da estrutura elucidando a existência de uma distribuição tri-modal de tamanho de poros.

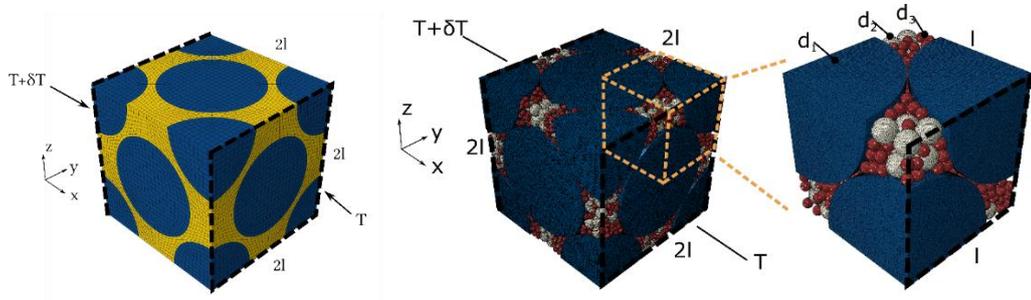


Figura 44 – (a) Modelo geométrico para simulações térmicas baseada no método dos elementos finitos para distribuição de poros monomodais e regulares com 60 % porosidade (Modelo 1). Fluxo de calor apenas na direção x . (b) Distribuição especial de poros do modelo geométrico utilizado para simulações térmicas baseada no método dos elementos finitos considerando uma distribuição tri-modal com porosidade de 86,6 % (Modelo 2). (c) Detalhes da região expandida [77].

Como visto na secção 6.1.1 do capítulo Resultados e Discussões, o modelo analítico foi validado com resultados experimentais o que tornou possível a sua utilização para explorar o impacto individual das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de espumas cerâmicas. Assim, a fim de avaliar o grau de predição dos modelos baseados em elementos finitos, a Figura 45 (a) traz uma comparação dos resultados obtidos entre este método e o analítico para espumas cerâmicas de alumina com distribuição monomodal de tamanho de poro e diferentes porosidades à 1500 °C. Como pode ser observado na Figura 45 (a) ambas aproximações apresentam grande concordância entre si e são capazes de predizer a mesma faixa de tamanho de poro ótimo. Apesar de haver pequenas diferenças de valores entre os métodos, o fato de predizerem a mesma faixa de tamanho ótimo de poros sinaliza que o modelo baseado no

método dos elementos finitos pode ser utilizado para avaliar a condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas com alta porosidade (> 70 %).

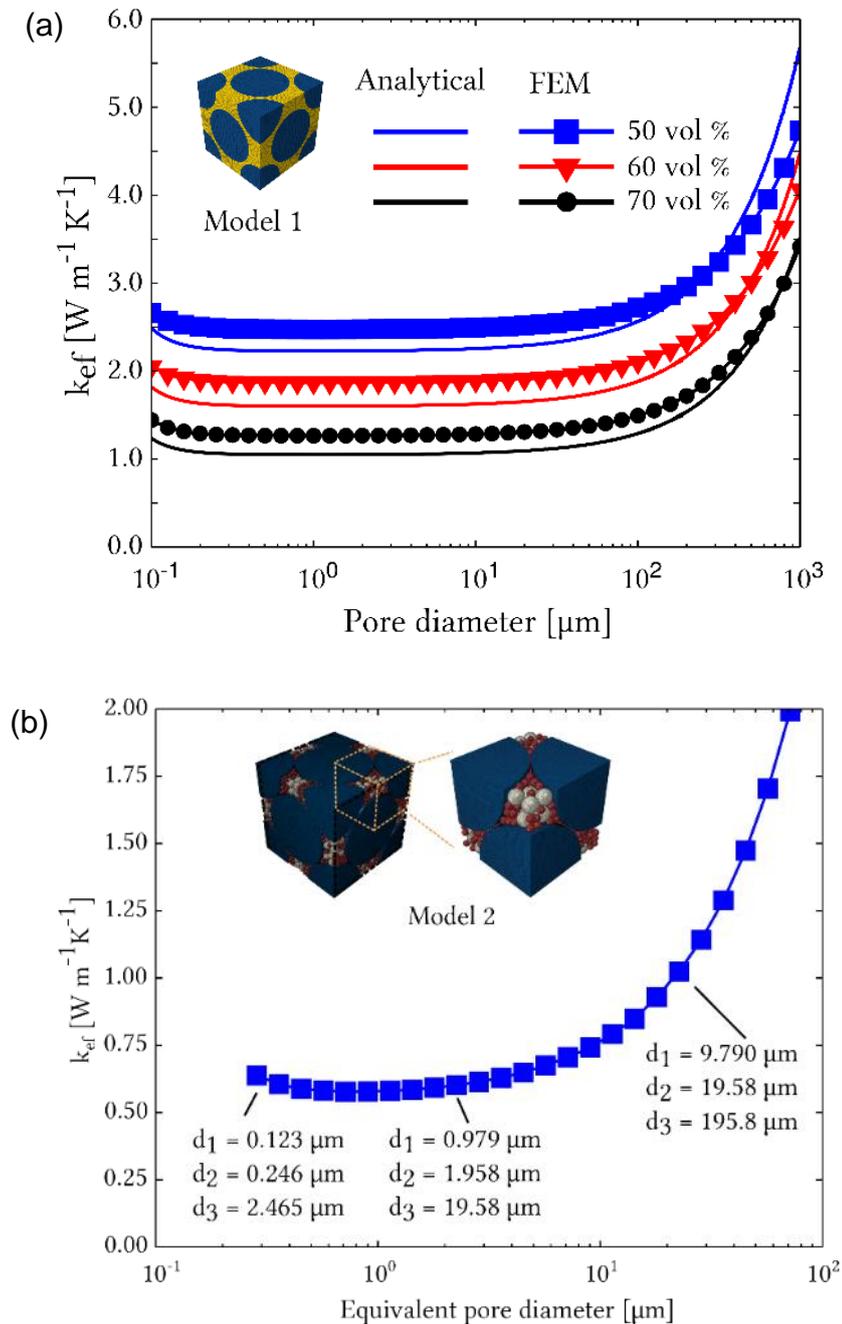


Figura 45 – (a) Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro para distribuições monomodais de espumas cerâmicas de alumina com diferentes porosidade avaliadas pelo modelo 1 baseado no

método dos elementos finitos e pelo método analítico à 1500 °C. (b) Condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas de alumina com 86,6 % de porosidade à 1500 °C. Os diâmetros d_1 , d_2 e d_3 referem-se ao tamanho de poro de cada moda da distribuição ($d_1 = 1.00 f$, $d_2 = 0.10 f$ e $d_3 = 0.05 f$, onde f é um fator de escala) [77].

A Figura 45 (b) apresenta a condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas de alumina com 86,6 % de porosidade à 1500 °C em função do tamanho equivalente de poro (vide secção 5.4.1 do Capítulo Materiais e Métodos). Como pode ser visto no gráfico, devido a menor eficiência no espalhamento da radiação térmica, a faixa de tamanho equivalente de poros ótima é distinta do visto anteriormente para distribuições monomodais. Adicionalmente, o mesmo comportamento observado para distribuições de tamanho de poro normal e log-normal é observado para o caso tri-modal uma vez que um estreitamento na faixa de tamanho equivalente ótimo de poro é observado. Tais resultados validam o uso do método para avaliar a influência das características microestruturais na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas. Além disso, os resultados obtidos estão em acordo com o trabalho de Chen *et al* [80], acerca da influência dos poros no espalhamento de radiação térmica de materiais cerâmicos.

Apesar de ambas metodologias de modelagem numérica apresentarem boa concordância com resultados experimentais, o que permite o seu uso para avaliar a influência das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de espumas cerâmicas, alguns pontos devem ser levados em consideração. Primeiro, o histórico experimental é respeitado para espumas cerâmicas com porosidade de até 71,2 %. Segundo, de acordo com Mishchenko *et al* [87] para porosidade acima de 40,0 % a posição relativa entre os poros começa a ter um impacto significativo na interação da radiação térmica com a estrutura do material.

Os modelos utilizados previamente, consideram o princípio da superposição e a teoria de Mie para avaliar as propriedades óticas de espumas cerâmicas considerando apenas a porosidade e o tamanho de poro e desprezando a interação da radiação espalhada entre diferentes poros. Segundo Mishchenko *et al* [88], tal aproximação pode levar a um valor subestimado do coeficiente de extinção destes materiais para valores de porosidade acima de 40,0 %. Entretanto, conforme apresentado na secção 6.1.1 do capítulo de Resultados e Discussões, a utilização da teoria de Mie em conjunto com o princípio da superposição gerou resultados coerentes quando comparados com valores experimentais.

Portanto, a fim de verificar a real validade dos modelos utilizados até o momento quando em comparação com aproximações mais robustas e aferir o impacto da posição relativa dos poros nas propriedades térmicas destes materiais, foi realizado um estudo mais aprofundado por meio da utilização da aproximação dos dipolos discretos (apêndice G), a qual pode ser aplicada para avaliar as propriedades óticas de um cluster de poros que seja um volume elementar representativo da microestrutura de uma espuma cerâmica.

6.1.2.3 Influência da distribuição espacial e tamanho do poro na condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas

De forma a avaliar o impacto da posição relativa entre os poros nas propriedades óticas (coeficiente de extinção espectral) de espumas cerâmicas, fez-se necessário obter volumes elementares representativos que representem as principais características destes materiais. Assim, foi desenvolvido um algoritmo na linguagem de programação Python 3 que faz uso do pacote de simulação baseado em elementos discretos YADE-DEM (apêndice I). O software desenvolvido considera inicialmente uma distribuição aleatória de poros com tamanho de poro que se queira. Posteriormente, este realiza um ensaio de compressão tri-axial de forma a aumentar a porosidade do volume elementar

representativo. Maiores detalhes sobre o método e programa podem ser encontrados no apêndice I.

A Figura 46 apresenta um volume elementar representativo de uma distribuição monomodal contendo 100 poros (esferas coloridas) e com 30,0 % de porosidade obtida a partir do software. Pode-se observar que neste caso todos os poros são isolados.

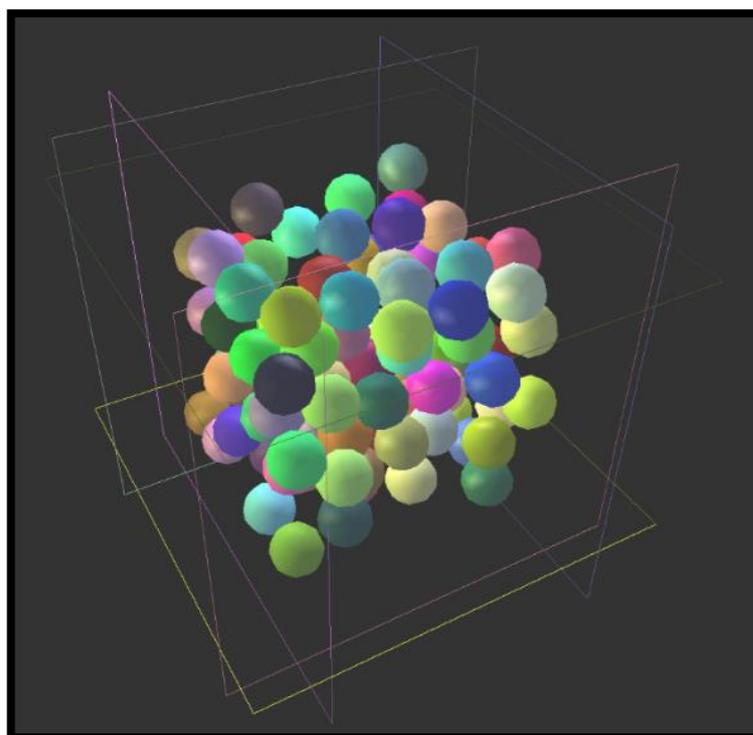


Figura 46 – Exemplo de volume elementar representativo (VER) com 30,0 % de porosidade e distribuição monomodal contendo 100 poros obtida a partir do pacote de simulação por elementos discretos YADE-DEM (apêndice I).

Uma vez que o volume elementar representativo (VER) de um determinado material deve conter toda a informação que possa reproduzir qualquer parte do volume do material, os descritores microestruturais não podem

dependem da escala [89]. Em outras palavras, o volume elementar representativo é o volume mínimo do material de forma que os descritores estruturais não dependem da escala analisada. Assim, para determinar o número mínimo de poros a serem considerados no VER, foi realizado um estudo variando o número de poros considerado na construção do volume elementar representativo para avaliar o seu impacto na função de distribuição de pares uma vez que o tamanho de poro e porosidade foram mantidos constantes.

A Figura 47 apresenta a dependência da função de distribuição de pares (número médio de poros que circundam cada poro) em função do número de poros considerados no volume elementar representativo. Pode-se observar no gráfico que a partir de 100 poros as variações na função de distribuição de pares são mínimas.

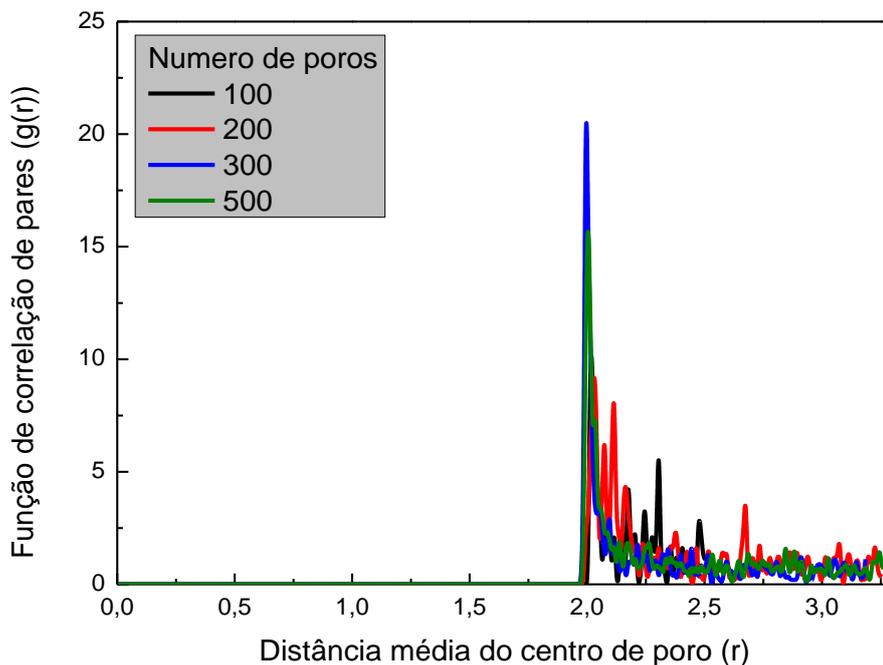


Figura 47 – Estudo da dependência da função de distribuição de pares com o número de poros no volume elementar representativo para espumas cerâmicas.

Desta forma, a partir dos resultados da Figura 47 pode-se dizer que os volumes elementares representativos devem conter cerca de 100 poros para descrever de forma efetiva as propriedades óticas de espumas cerâmicas com alta tortuosidade. Assim, a partir do algoritmo desenvolvido, foram desenvolvidos VER com o mesmo tamanho ($1 \mu\text{m}$) e número (100) de poros para diferentes valores de porosidades. A partir das posições e tamanho de cada poro, para cada VER com distintas porosidades foram calculadas as funções de distribuição de pares baseada no software desenvolvido na linguagem Python 3. Maiores detalhes sobre o software podem ser encontrados no apêndice L. A Figura 48 apresenta as curvas da função de distribuição de pares em função da distância relativa entre os centros dos poros em termos de unidade de raio para diferentes volumes elementares representativos com distintas porosidades.

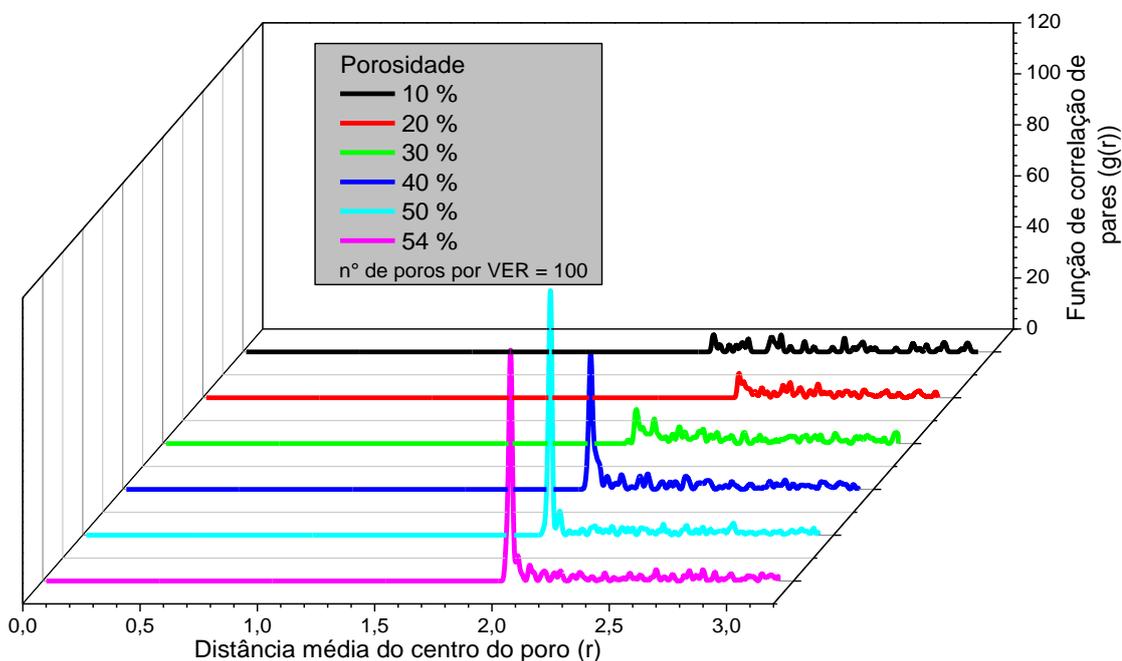


Figura 48 – Função de distribuição de pares de volume elementares representativo com diferentes porosidades.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 48, o aumento na porosidade levou a uma transição de posicionamento relativo entre os poros. Para valores de porosidade entre 10 e 30 % o perfil e número de centros de poro ao redor de um único poro são muito próximos. Ao elevar o valor da porosidade para 40 % ocorre um aumento drástico no número de centros de poro mais próximos mostrando que a partir deste ponto os poros não podem ser mais considerados como isolados. Para valores superiores a 40 % o perfil e valores da função de distribuição de pares seguem perfis similares.

Mishchenko *et al* [88] observaram este mesmo padrão de comportamento em função da porosidade ao comparar as diferentes aproximações para avaliar a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Segundo os autores, esta mudança na função de distribuição de pares impacta diretamente a função de fase do espalhamento da radiação, ou seja, a distribuição de intensidade da radiação eletromagnética ao redor do volume elementar representativo. Este fenômeno provocaria mudanças significativas nos valores dos coeficientes de extinção espectral calculados [87]

A partir dos volumes elementares representativos calculados, foram realizadas simulações numéricas por meio do software DDScat [69,90], a partir do qual se estimou o coeficiente de absorção espectral destes materiais considerando a integração relativa a diferentes ângulos de incidência da radiação eletromagnética sem polarização. Maiores detalhes sobre o software bem como a gama de propriedades óticas que podem ser obtidas por meio deste pode ser encontrado no apêndice G.

A Figura 49 apresenta os valores do coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina à 1000 °C para diferentes porosidades obtidas pela aproximação por dipolos discretos ao simular a interação da radiação com os volumes elementares representativos. Como foi visto anteriormente que a existência de uma única faixa de tamanho ótimo de poros (0,5 a 3,0 μm) para redução da condutividade térmica de espumas cerâmicas em temperaturas superiores à 1000°C, foram realizadas

simulações apenas para uma temperatura, vale ressaltar que foram utilizadas condições de contorno periódicas para melhor avaliar os coeficientes de extinção espectrais calculados por meio do software DDScat. Adicionalmente, foram apenas avaliados tamanhos de poro próximos a faixa de tamanho ótimo para a redução da condutividade térmica das espumas (secção 6.1.1.1 do capítulo Resultados e Discussões) devido ao alto custo computacional do método utilizado.

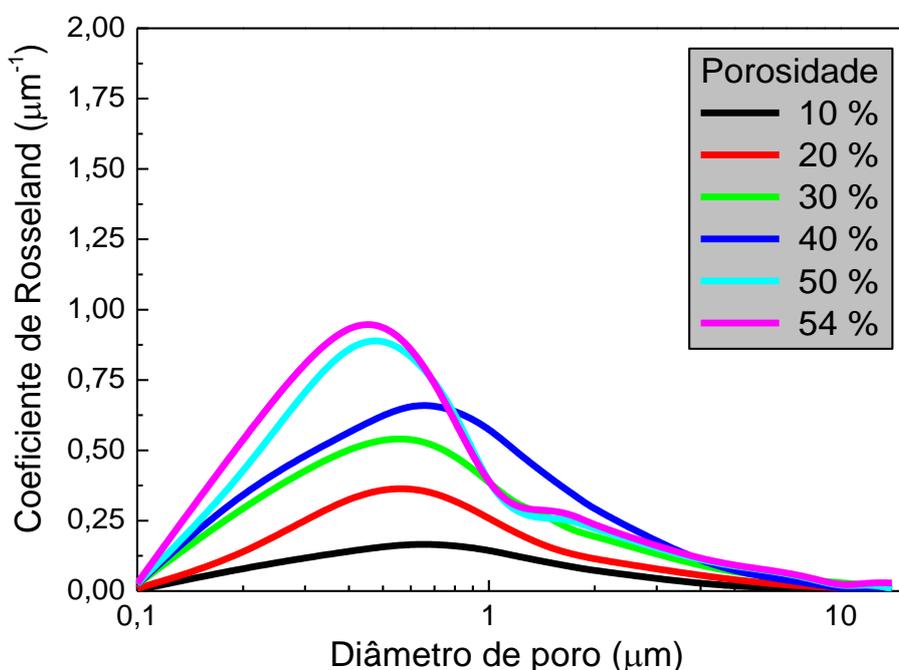


Figura 49 – Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com diferentes porosidades em 1000 °C obtidos pela aproximação de dipolos discretos.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 49, a transição na função de distribuição de pares (Figura 48) para porosidades acima de 40 % impactou diretamente no perfil da curva do coeficiente de Rosseland em função do

tamanho de poro para distribuições monomodais. Além do esperado aumento no valor de intensidade com o aumento da porosidade, após a transição ocorre um deslocamento na posição do pico da curva para valores mais baixos de diâmetro de poro.

Conforme discutido anteriormente, a transição observada na Figura 48 evidencia o limite (entre 30 e 40 %) de consideração dos poros na estrutura porosa como não interagentes, ou seja, a resposta da interação da radiação e o poro na estrutura da espuma cerâmica não sofre influência de outros próximos a este. Assim, comparando-se o coeficiente de Rosseland calculado pela teoria de Mie (poros isolados e não interagentes) com o obtido pela aproximação de dipolos discretos (poros interagentes) nós temos os perfis de curvas apresentadas na Figura 50 onde o coeficiente de Rosseland é apresentado em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade à 1000 °C.

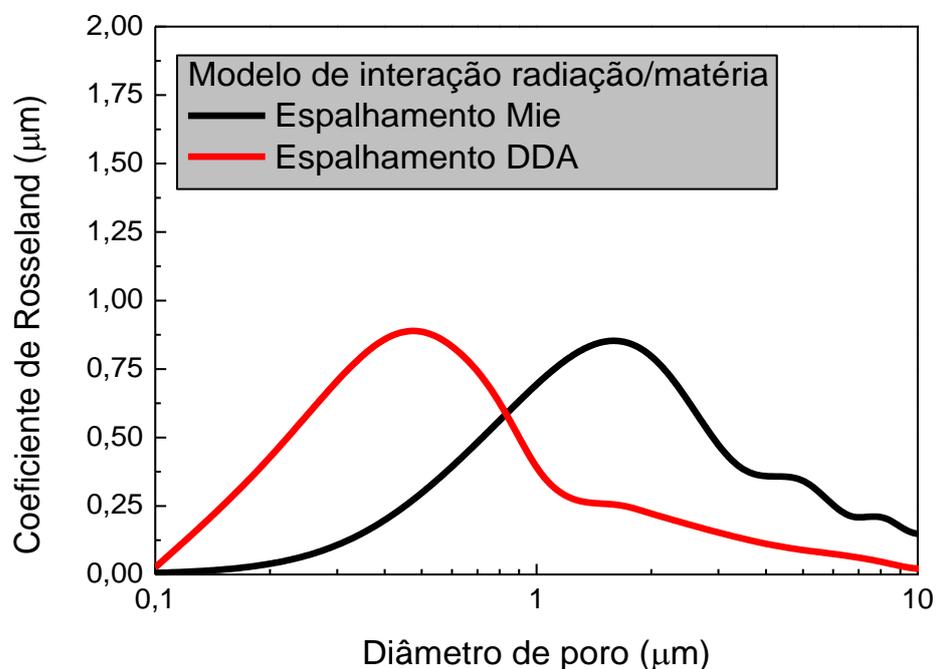


Figura 50 – Coeficiente de Rosseland em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade em 1000 °C obtidos pela aproximação de dipolos discretos.

Como pode ser visto, a consideração da interação entre os diferentes poros no espalhamento da radiação leva a uma mudança na posição do pico da curva do coeficiente de Rosseland para valores de diâmetro de poro menores que considerando apenas poros não interagentes. Adicionalmente, o valor do pico é ligeiramente maior considerando-se a interação entre os poros. Tais resultados concordam com o reportado por Mishchenko *et al* [88]. Entretanto, resta saber o impacto que tais diferenças trarão na avaliação dos valores de condutividade efetiva das espumas cerâmicas.

Devido ao papel da radiação térmica como mecanismo predominante de transferência de calor em alta temperatura, as diferenças observadas nos perfis das curvas do coeficiente de Rosseland em função do diâmetro de poro provavelmente irão alterar a faixa de ótima de tamanho destes. A Figura 51 traz os valores de condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro para espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade em 1000 °C.

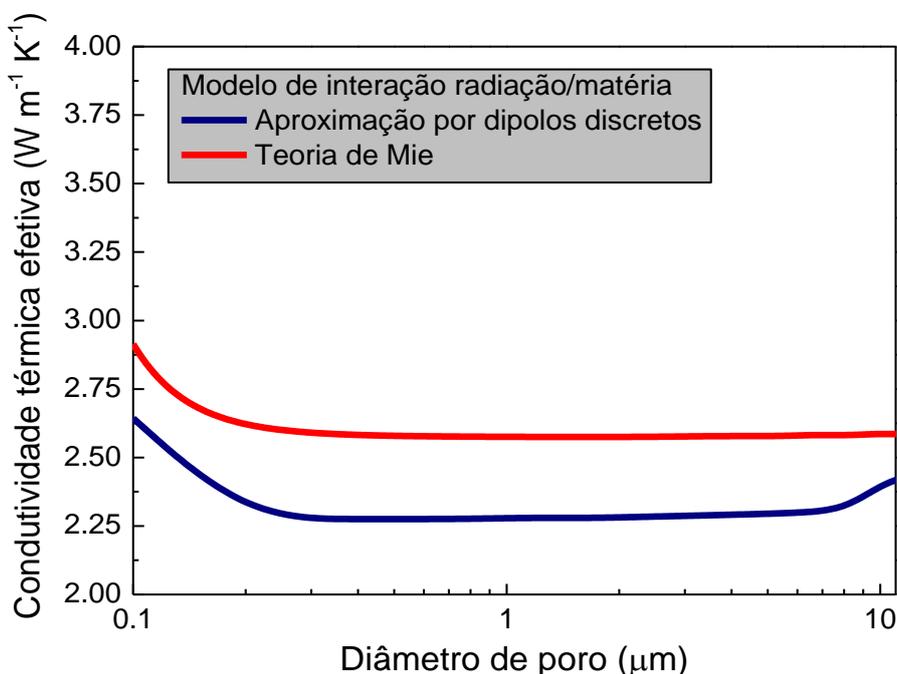


Figura 51 - Condutividade térmica efetiva em função do tamanho de poro de espumas cerâmicas de alumina com 50 % de porosidade em 1000

°C calculada por diferentes modelos de interação da radiação com a matéria.

Conforme pode ser visto na Figura 51, a consideração de um modelo mais robusto da interação da radiação com a estrutura das espumas cerâmicas (aproximação por dipolos discretos considerando a interação entre poros no espalhamento das ondas eletromagnéticas) levou a um estreitamento da faixa de tamanho ótimo de poro e seu deslocamento para valores de diâmetro menores, o que já era esperado devido aos resultados do coeficiente de Rosseland apresentados na Figura 49. Embora estas mudanças possam ser observadas, para fins práticos (direcionamentos para a síntese de espumas cerâmicas a serem utilizadas como isolantes térmicos de alto desempenho), tais diferenças são muito pequenas de forma que os resultados obtidos pelos modelos mais simples (Teoria de Mie para a interação da radiação eletromagnética com a matéria) e sem a consideração da função de distribuição de pares podem ser utilizados para explorar cenários.

6.1.2.4 Diretrizes para a otimização da condutividade térmica efetiva de espumas cerâmicas a serem aplicadas como isolantes térmicos

Baseado nos resultados apresentados até o momento, pode-se estabelecer diretrizes para o design da microestrutura de espumas cerâmicas de forma a minimizar a condutividade térmica efetiva de forma a obter isolantes térmicos de alto desempenho. As diretrizes seguem abaixo.

- Alta porosidade para aumentar o espalhamento da radiação térmica e, conseqüentemente o coeficiente de extinção dos materiais além de reduzir a condutividade térmica por condução, uma vez que a fração da

parte sólida (que apresenta os maiores valores de condutividade por fônons) diminui;

- Escolha da composição da matriz que apresente a menor condutividade térmica por condução;
- Controle da distribuição do tamanho de poro para que os valores de diâmetros destes estejam dentro da faixa ótima;

As diretrizes propostas acima para o design da microestrutura de espumas cerâmicas de alto desempenho para isolamento térmico deverão apresentar características ótimas em ampla faixa de temperatura (acima de 1000 °C) conforme foi mostrado na Figura 39.

Apesar de os isolantes térmicos usualmente não desempenharem função estrutural, quando em aplicações, devido a suas baixas propriedades mecânicas, a modificação de sua estrutura para otimizar o seu desempenho térmico pode levar a um comportamento mecânico muito aquém do necessário para uma determinada aplicação, podendo limitar tanto a geometria do material bem como onde este pode ser aplicado. Portanto, a avaliação do impacto dos diferentes descritores microestruturais em suas propriedades mecânicas pode direcionar também como realizar o design de sua microestrutura de forma a melhorar seu desempenho mecânico e térmico simultaneamente abrindo, assim, oportunidades para seu uso em aplicações onde também possam desempenhar alguma função estrutural além da térmica.

6.1.3 Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho mecânico de espumas cerâmicas

Para avaliar a influência dos descritores estruturais no desempenho mecânico de espumas cerâmicas, foram gerados volumes elementares representativos (VER) com o software desenvolvido na linguagem de

programação Python 3 com o uso do pacote de programação YADE-DEM (apêndice I), o qual se baseia no método dos elementos discretos. A geometria do VER é utilizada para alimentar outro software desenvolvido na linguagem de programação Python 3, baseado em elementos finitos, para avaliar o comportamento mecânico destes. Maiores detalhes sobre o software desenvolvido bem como os pré-requisitos das simulações mecânicas realizadas, podem ser encontrados tanto na seção 5.4.2 do capítulo Materiais e Métodos (equações utilizadas) quanto no apêndice K.

6.1.3.1 Estudo de convergência do modelo micro mecânico

Previamente ao uso do software de simulação mecânica desenvolvido, baseado no método dos elementos finitos, para avaliar a influência dos diferentes descritores estruturais no desempenho mecânico das espumas cerâmicas, faz-se necessário o estudo de convergência do problema em questão. Para tal, foram realizadas simulações com diferentes graus de refinamento da malha de forma a avaliar o impacto do número de elementos nos resultados obtidos. Este estudo é imprescindível uma vez que o número de elementos finitos, ou seja, o refinamento da malha pode influenciar diretamente nos resultados obtidos. Portanto, avaliar previamente qual deve ser o refinamento mínimo da malha é de suma importância.

Assim, a Figura 52 apresenta os resultados do desvio percentual da energia elástica armazenada no volume elementar representativo, relativo aos valores obtidos para a simulação mais refinada de uma espuma cerâmica de alumina com tamanho de poro de 1 μm e 30 % de porosidade em função do número de elementos da malha.

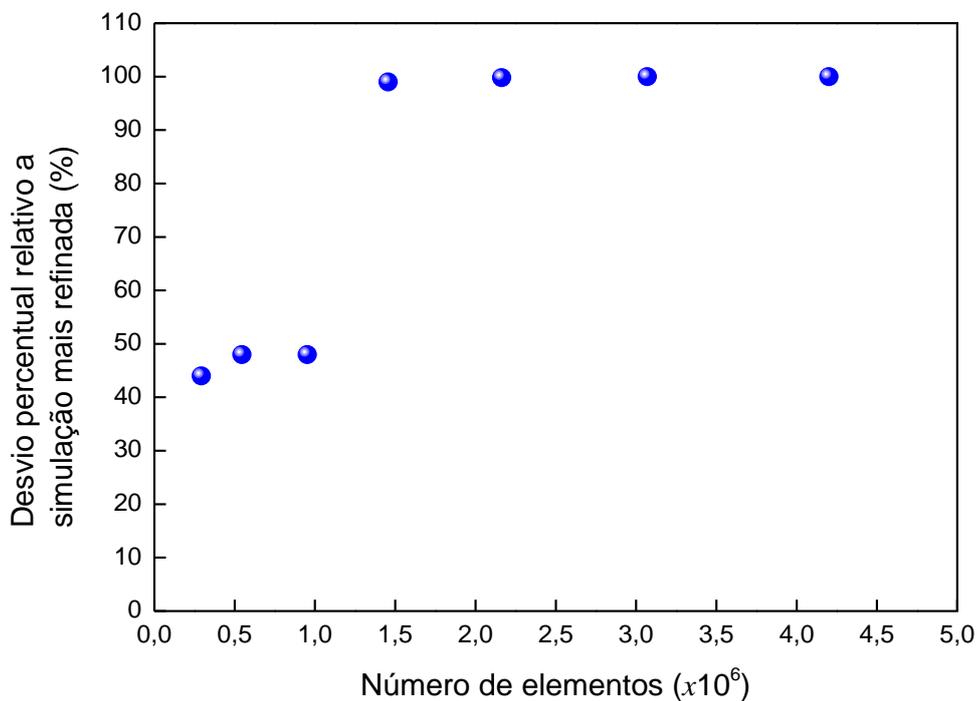


Figura 52 – Desvio percentual da energia elástica armazenada no volume elementar representativo, relativo à simulação mais refinada, em função do número de elementos utilizados na simulação mecânica.

Uma vez que a energia elástica armazenada no VER tem correlação direta com os deslocamentos na célula bem como a distribuição de tensão, esta foi utilizada como parâmetro para realizar os estudos de convergência. Como pode ser observado, os valores da energia elástica armazenada são dependentes do número de elementos da malha até o valor de 1,5 milhões de elementos. Portanto, as malhas utilizadas nas simulações mecânicas diretas dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas devem ter um refinamento superior a esse número para que os resultados gerados sejam factíveis.

6.1.3.2 Influência da porosidade e tamanho de poro nas propriedades mecânicas de espumas cerâmicas

Conforme descrito no apêndice K, o software desenvolvido para as simulações mecânicas diretas dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas fornece como resultados arquivos do tipo PVD (ParaView Data) com informações sobre os deslocamentos, as tensões de Von Mises e a densidade de energia elástica armazenada. A partir destes resultados, foi possível calcular o módulo de Young destes materiais por meio do software de pós-processamento *open source* ParaView, versão 5.5.2 [91,92].

Assim, a partir dos resultados das simulações variando tanto o tamanho de poro como a porosidade, foi possível estimar a dependência do módulo de Young em função destes parâmetros para espumas cerâmicas de alumina, como pode ser observado na Figura 53. Vale salientar que o número de poros dos volumes elementares representativos considerados nestas simulações foi de 100, baseado nos resultados apresentados na secção 6.1.2.3 do capítulo Resultados e Discussões. Adicionalmente, o tamanho de poro das estruturas foi variado modificando-se a escala da geometria.

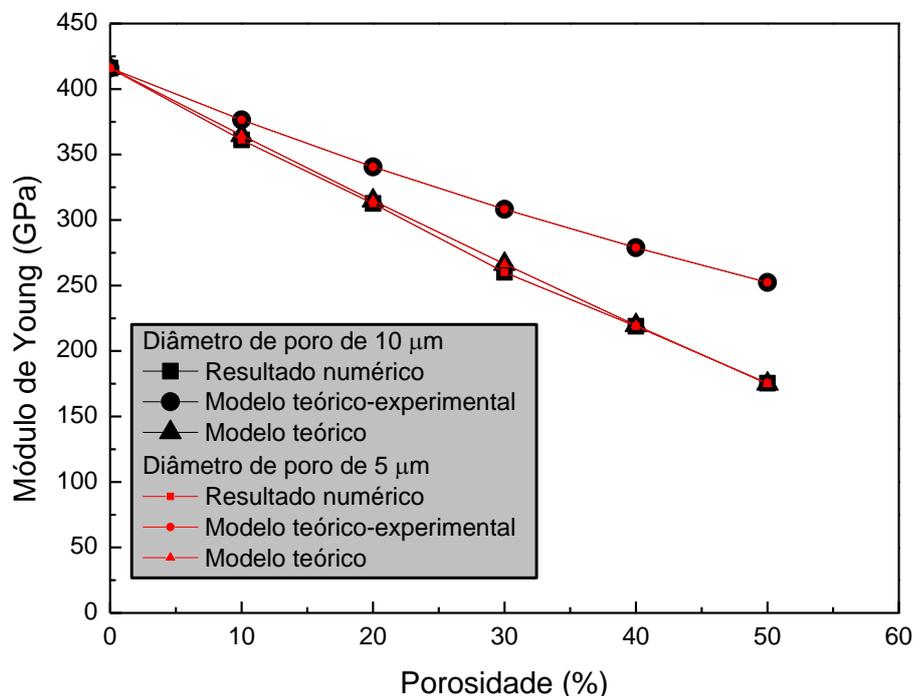


Figura 53 – Módulo de Young em função da porosidade para espumas cerâmicas de alumina para dois tamanhos de poro distintos: 10,0 μm e 5,0 μm .

O módulo de Young das espumas cerâmicas de alumina, com poros isolados, decresce com o aumento da porosidade como esperado. Os perfis das curvas apresentaram uma boa concordância com a previsão teórica ($E = E_0[1 - P]$, onde E_0 é o módulo de Young na ausência de poros e P é a porosidade) que mostra decaimento linear da propriedade elástica em função da porosidade [93-95], sendo que o modelo de decaimento exponencial ($E = E_0 e^{-P}$, onde E_0 é o módulo de Young na ausência de poros e P a porosidade) apresentou grandes diferenças para este caso. Ademais, os resultados apresentados na Figura 53 apresentam grande concordância com os resultados experimentais obtidos por Xue *et al* [96].

Apesar de o aumento do tamanho de poro não ter impactado diretamente nas propriedades elásticas das espumas cerâmicas de alumina, a maior

proximidade entre eles ao elevar a porosidade acarretou em campos de deformação mais intensos nas regiões entre estes. A Figura 54 traz as imagens do campo de deslocamento total dos volumes elementares representativos em função da porosidade. As imagens à direita apresentam a malha, enquanto que da direita o volume com um corte. A escala à direita diz respeito a ambas imagens.

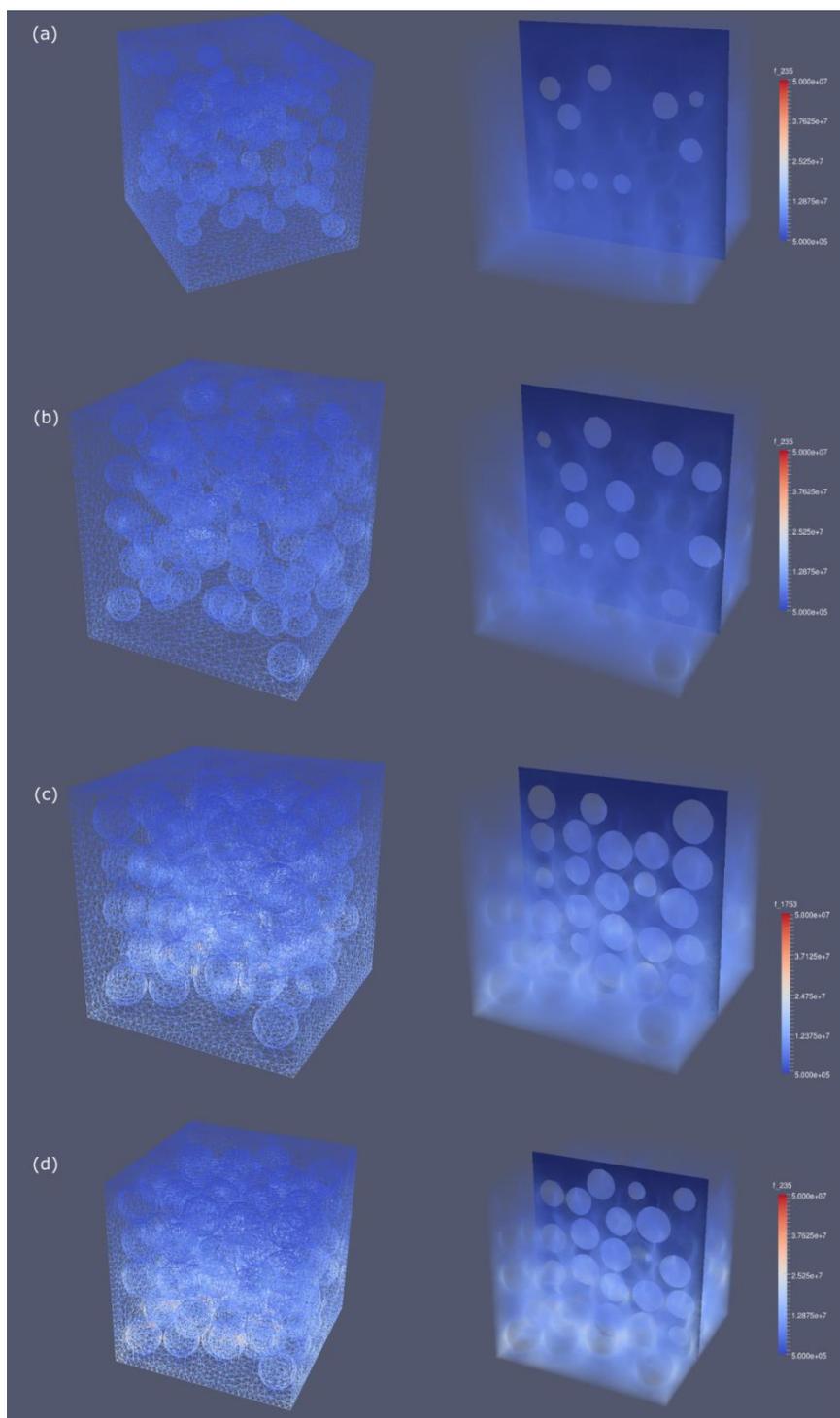


Figura 54 – Campo de deslocamento dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 1 μm de diâmetro de poro e diferentes porosidades: (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 40 % e (d) 50 %.

Como pode ser visto nas imagens da Figura 54, para porosidade de até 30 %, a interação entre os poros parece ser muito baixa. Entretanto, o aumento da porosidade a partir deste valor levou a uma maior proximidade entre os poros (função de distribuição de pares na Figura 48) acarretando em campos de deslocamento mais intensos entre os mesmos. Tais resultados apresentam grande concordância com os valores da energia elástica armazenada nos volumes elementares representativos em função da porosidade para espumas cerâmicas de alumina como apresentada na Figura 55. Vale ressaltar, que os valores percentuais apresentados são relativos à energia elástica armazenada para o volume elementar representativo com 10 % de porosidade e distribuição monomodal de tamanho de poros com valor médio de 1 μm .

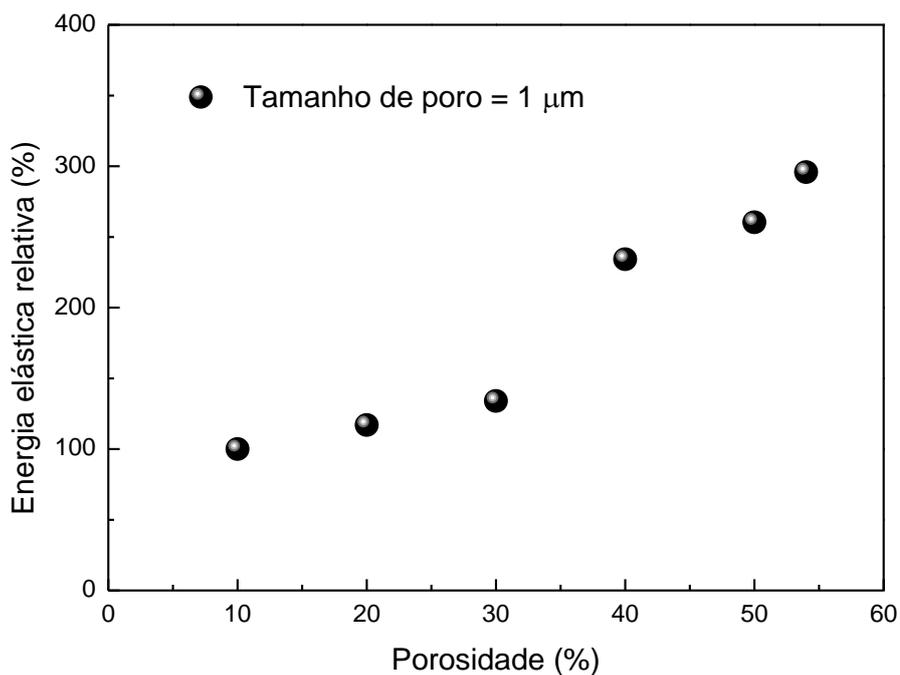


Figura 55 – Energia elástica armazenada relativa para o VER com 10 % de porosidade, para espumas cerâmicas de alumina com 1,0 μm de diâmetro de poro e diferentes porosidades

Como pode ser visto no gráfico da Figura 55, ao elevar a porosidade das espumas cerâmicas eleva-se a densidade de energia elástica armazenada para uma mesma solicitação mecânica. Tal comportamento tem relação direta com a maior proximidade entre os poros levando a deslocamentos mais intensos entre estes. Adicionalmente, pode-se observar que ao elevar a porosidade de 30,0 % para 40,0 % ocorre uma transição mais abrupta na energia elástica armazenada o que tem relação direta com mudança na distribuição espacial de poros (vide Figura 48).

Esta mudança abrupta em relação a distribuição do número de poros ao redor destes tem impacto profundo em diferentes propriedades dos materiais porosos. Segundo Ewing *et al* [97] no caso das propriedades acústicas de materiais heterogêneos, as quais estão intimamente ligadas as propriedades elásticas da estrutura, tal transição leva a uma diminuição da capacidade da estrutura além de um grande impacto na resistência mecânica de tais materiais. Segundo Rice *et al* [95], a elevação da porosidade leva a uma grande diferença de comportamento a partir de um determinado valor de porosidade. Segundo os autores, tal comportamento ocorre devido a percolação dos poros na estrutura o que causa a uma queda exponencial da resistência mecânica a partir deste valor de porosidade.

Portanto, a fim de verificar a influência da porosidade e tamanho dos poros na probabilidade de fratura destes materiais, foram analisados os resultados de tensões de Von Mises obtidos como resultados do programa (vide apêndice K).

6.1.3.3 Influência da porosidade, tamanho de poro e interconexões na distribuição de tensões em espumas cerâmicas

Na secção anterior, observou-se que o aumento na porosidade e consequente proximidade entre os poros levou a um aumento na densidade média da energia elástica armazenada na estrutura dos volumes elementares representativos (Figura 55) das espumas cerâmicas de alumina. No regime da

elasticidade linear, tal aumento na intensidade do campo de deslocamento na estrutura leva a um aumento direto na intensidade das tensões geradas. Assim, comparando-se a distribuição das tensões ao longo dos volumes elementares representativos das espumas cerâmicas de alumina com tamanho de poro de $1\mu\text{m}$ e diferentes porosidades, temos os histogramas apresentados na Figura 56.

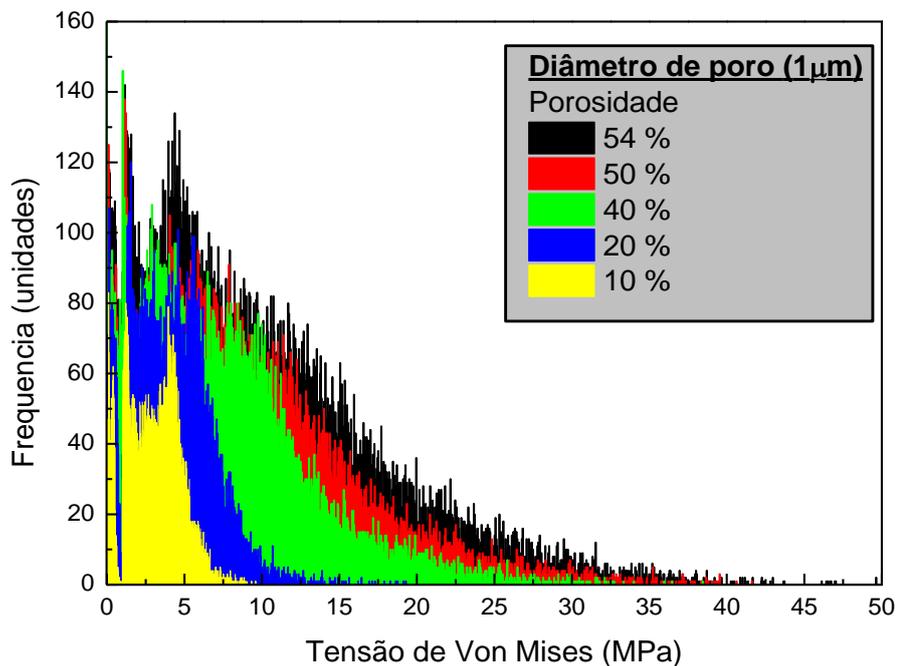


Figura 56 – Histograma de frequência das tensões de Von Mises para volumes elementares representativo com poros de $1\mu\text{m}$ e diferentes porosidades.

Como pode ser claramente observado na Figura 56, o aumento na porosidade resultou na elevação nos valores de tensão máxima alcançados dentro do volume elementar representativo. Além disso, conforme esperado pelos resultados anteriores da densidade de energia elástica armazenada, com o aumento da porosidade ocorre um aumento na frequência de contagem de tensões de Von Mises com valores superiores. Adicionalmente, pode-se

observar a mesma transição vista na função de distribuição de pares em função da porosidade, no gráfico da Figura 56. Se considerarmos o alargamento do histograma de tensões em função da porosidade este se torna abrupto para valores superiores à 30,0 % e volta a ser suave para valores acima de 40,0 %.

A Figura 57 traz os histogramas de tensões de Von Mises em volumes elementares representativos com 54,0 % de porosidade e diferentes tamanhos, tanto de poro como de aresta do VER. Como pode ser observado no gráfico, o aumento no tamanho de poro não levou a grandes diferenças nos histogramas de tensões de Von Mises. Isto se deve ao fato de que apenas o escalonamento do VER não alterou a função de distribuição de pares, o que não levou a modificações diretas na distribuição de tensões.

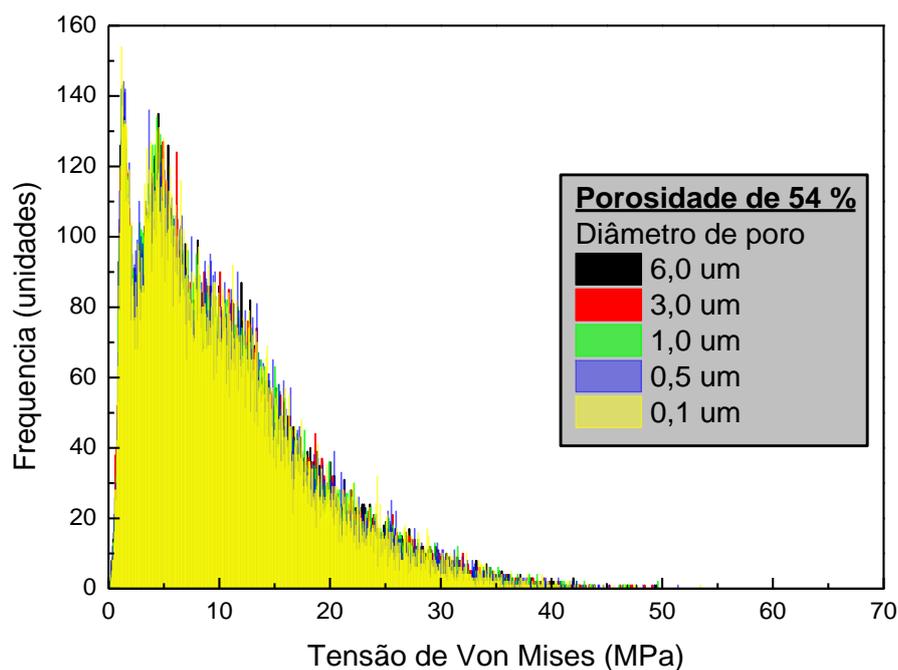


Figura 57 – Histograma de frequência de tensões Von Mises dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 54,0 % de porosidade e diferentes tamanhos de poro.

Estes resultados são contrárias ao que se acredita sobre o impacto do tamanho dos defeitos na distribuição de tensões nos materiais. Segundo os estudos desenvolvidos por Irwin e Griffith [45], quando temos apenas um defeito em uma placa infinita sob tensão, o aumento no comprimento desta levará a um aumento nas tensões geradas. Neste caso, o tamanho do defeito trará pouco impacto no valor da porosidade do material uma vez que a placa é infinita. Porém, em um material finito, alterações no tamanho de defeito levarão a uma variação na porosidade do material. Assim, para avaliar corretamente as diferenças que apenas o tamanho de defeito pode trazer na distribuição temos que gerar diferentes volumes elementares representativos com a mesma porosidade, porém com número e tamanho de poro distintos. A Tabela 7 apresenta o número de poros que cada VER deve ter para diferentes tamanhos de poros. Vale a pena observar que a diferença entre o tamanho de poros para as duas distribuições consideradas é pequena. Isto foi levado em consideração por dois motivos: o primeiro é relativo ao número total de poros do volume elementar representativo. Caso a diferença fosse muito grande, o número de poros para a distribuição com tamanho menor seria muito superior e conseqüentemente o grau de refinamento de malha necessário seria muito maior elevando assim o número total de elementos. Como a malha com poros maiores já apresentava cerca de oito milhões de elementos representando um custo computacional muito alto, a malha com poros muito menores teria um valor muito maior o que levaria a uma incapacidade de hardware para a execução da simulação. O segundo ponto é que tentou-se obter malhas com um número próximo de elementos, por volta de oito milhões.

Tabela 7 – Características dos volumes elementares representativos para avaliação do impacto do tamanho de poro na distribuição de tensão de espumas cerâmicas de alumina.

Porosidade (%)	Diâmetro de poro (μm)	N° de poros	N° de elementos
18,9	16,2	137	7.879.985
18,9	18,0	100	7.875.194

Devido aos resultados mostrados previamente, para valores de porosidade abaixo de 30,0 %, a interação entre os poros não é tão elevada. Por outro lado, para maiores valores de porosidade tais interações existem, o que impossibilitaria a visualização dos efeitos do tamanho de poro nas distribuições de tensões. A Figura 58 apresenta os histogramas de tensões de Von Mises dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 21,0 % de porosidade e diferentes tamanhos de poro.

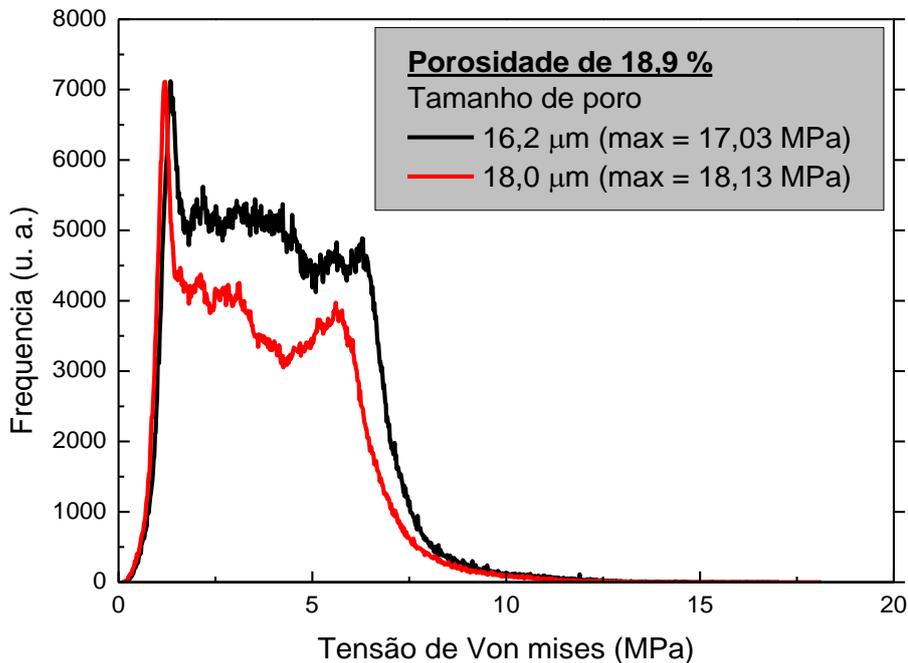


Figura 58 – Histograma de frequência de tensões Von Mises dos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 19,0 % de porosidade e diferentes tamanhos de poro.

Como pode ser visto na Figura 58, o aumento no tamanho de poro levou a valores mais elevados de tensões de Von Mises ao longo do volume elementar representativo de espumas cerâmicas de alumina. Entretanto, um número maior de poros (com tamanho menor) com menor espaçamento entre estes levou a um aumento na frequência de tensões de Von Mises de valores menores que 10 MPa. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por Liu *et al* [82] onde para uma porosidade muito próximas, uma cerâmica porosa com tamanho de poros menor apresentou uma resistência mecânica a compressão 60 % maior.

Como pôde ser observado na Figura 58, a obtenção de poros de menores tamanhos para uma mesma porosidade reduz o valor máximo da tensão de Von Mises no material, porém faz se necessário ter mais poros no mesmo volume de material (considerando a mesma porosidade) o que torna mais difícil a obtenção

de um material poroso com poros não interconectados. Neste caso, seria interessante avaliar o impacto destas interconexões nas distribuições de tensões no material.

No caso de sobreposição parcial entre poros, interconexões entre estes irão ocorrer, o que impactará diretamente na distribuição de tensões na estrutura da espuma cerâmica. Assim, o gráfico da Figura 59 apresenta os histogramas de distribuição de tensões nos volumes elementares representativos de espumas cerâmicas de alumina com 40,0 % de porosidade e 1,0 μm de tamanho de poro, com e sem interconexões entre seus poros.

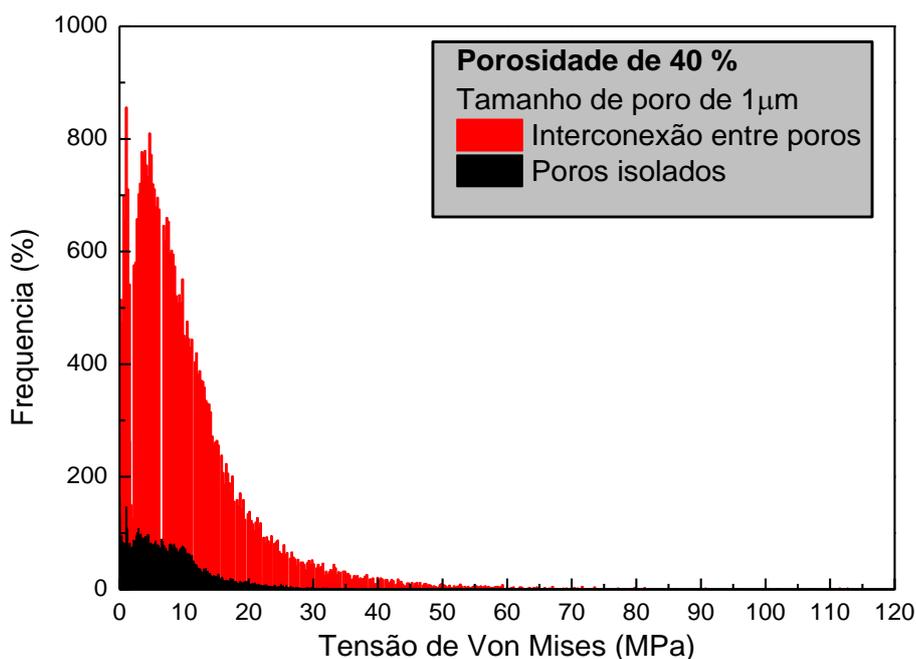


Figura 59 – Histograma de frequência das tensões de Von Mises para volumes elementares representativo com poros de 1 μm e diferentes porosidades.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 59, a presença de interconexões entre os poros levou ao aparecimento de maiores valores de tensões de Von Mises ao longo do volume elementar representativo. Os maiores valores de tensão levam a uma maior probabilidade de fratura da estrutura quando sob tensão [45]. Tais resultados estão em acordo com o visto experimentalmente por Bruno *et al* [98] que tem ligação direta com a percolação dos poros, levando a redução de paredes que possam suportar o cisalhamento durante a solicitação mecânica, reduzindo assim a rigidez da estrutura bem como aumentando a probabilidade de fratura.

Recentemente Minas *et al* [14] mostraram a possibilidade de obtenção de estruturas porosas hierárquicas a partir de impressão 3D de espumas cerâmicas estabilizadas. Os autores demonstraram em seu trabalho que em um dos casos, onde o filamento de impressão apresentava poros interconectados, o desempenho mecânico foi superior ao do caso sem interconexões. Em primeira análise, tais resultados obtidos experimentalmente vão contra as observações feitas a partir dos resultados do gráfico da Figura 59. Entretanto, uma análise mais profunda do trabalho de Minas *et al* [14], nos permite verificar que no caso explorado pelos autores o filamento de impressão 3D com poros interconectados apresentava uma camada externa densa de alumina a qual não havia no caso do filamento com poros isolados. Assim, uma comparação direta destes resultados experimentais com os obtidos via simulação numérica na presente tese não é possível uma vez que as estruturas dos filamentos obtidos experimentalmente pelos autores do referenciado trabalho são distintas e conseqüentemente apresentaram desempenhos mecânicos distintos.

6.1.3.4 Diretrizes para a otimização das propriedades mecânicas de espumas cerâmicas a serem aplicadas como isolantes térmicos

Baseado nos resultados apresentados até o momento pode-se estabelecer diretrizes para o design da microestrutura de espumas cerâmicas de forma a maximizar o seu desempenho mecânico.

- Reduzir ao máximo o tamanho de poro de forma a reduzir as tensões de Von Mises;
- Escolha da composição da matriz a maximizar a rigidez da matriz;
- Reduzir a interconexão entre os poros ao máximo, uma vez que as janelas entre estes elevam a concentração de tensões no material.

Assim, dado uma espuma cerâmica a ser aplicada como isolante térmico em altas temperaturas, após a otimização de suas propriedades térmicas (as quais são de maior interesse), para melhorar as propriedades mecânicas destes, deve-se controlar o tamanho de poro dentro da faixa ótima de forma a se obter poros com o menor tamanho possível, além de evitar interconexões entre estes, as quais são deletérias tanto para as propriedades mecânicas quanto térmicas.

6.2 Projeto de microestruturas densas bio-inspiradas na madrepérola para aplicações em altas temperaturas

O projeto de microestruturas densas baseadas na aproximação bio-inspirada da madrepérola permite combinar alta performance mecânica com alto isolamento térmico quando em operação. Conforme foi visto nas secções 4.3 e 4.4 do capítulo Revisão Bibliográfica, diversas características microestruturais impactam diretamente no desempenho mecânico destes materiais, das quais podemos listar: espessura das plaquetas e interfase, grau de sobreposição entre plaquetas, propriedades mecânicas das diferentes fases e densidade de pontes interligando diferentes plaquetas. Como a otimização das propriedades mecânicas de materiais com estas características microestruturais já foi amplamente explorada nos últimos anos, a presente tese avaliará apenas o impacto destas diferentes características no comportamento térmico destes materiais.

6.2.1 Projeto de microestruturas densas para isolamento térmico em altas temperaturas

A avaliação da influência das diferentes características microestruturais no desempenho térmico dos refratários bio-inspirados seguiu a metodologia descrita na secção 5.3.1 do capítulo Materiais e Métodos. As características microestruturais a serem exploradas na presente secção e subsecções são: tipo de material que compõem as plaquetas e interfase, e a espessura entre estas.

6.2.2 Avaliação das diferentes características microestruturais no desempenho térmico de materiais cerâmicos com estrutura bio-inspirada

Conforme descrito na secção 5.3.1 do capítulo Materiais e Métodos a avaliação da condutividade térmica efetiva de refratários densos com microestrutura bio-inspirada na madrepérola foi realizada em duas etapas. A primeira consistiu no cálculo da condutividade térmica por condução, ou seja, por fônons, levando-se em consideração os diferentes aspectos estruturais. Nesta etapa, primeiramente foi avaliado o valor da condutividade térmica dos diferentes constituintes presentes na estrutura, levando em consideração o tamanho médio de grão, tanto das plaquetas como das interfases. Foi utilizado o software ShengBTE (apêndice A) para estimar a condutividade térmica de cada constituinte. Posteriormente, foi avaliada a condutividade da estrutura bio-inspirada como um todo, considerando-se a soma individual das diferentes resistências térmicas (inverso da condutividade térmica) [99]. Esta técnica pode ser aplicada se considerarmos o volume elementar representativo dos materiais bio-inspirados como o apresentado na Figura 60.

A Figura 60 apresenta o volume elementar representativo considerado para elaborar as simulações numérica a fim de avaliar os coeficientes de

extinção de refratários bio-inspirados. Como pode ser visto, as plaquetas apresentam uma espessura x enquanto que a interfase uma espessura y . Uma vez que os materiais refratários são usualmente semitransparentes na região da radiação térmica [77], consideramos o pior cenário possível da incidência da radiação para estimar as propriedades óticas.

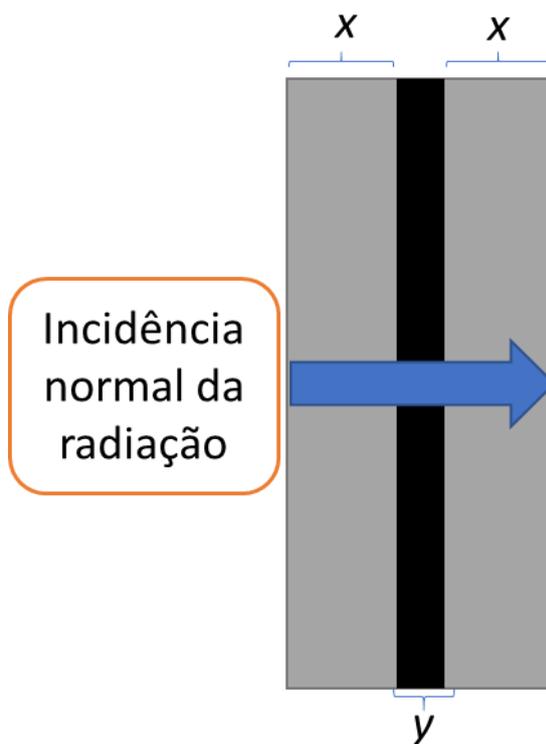


Figura 60 – Volume elementar representativo dos refratários bio-inspirados para simulação da interação da radiação térmica com a estrutura do material.

Para realizar as simulações da interação da radiação térmica com a microestrutura dos materiais refratários bio-inspirados, o conhecimento das propriedades óticas, neste caso o índice de refração complexo dos materiais, deve ser conhecido. A Tabela 7 apresenta os valores típicos dos índices de refração (apenas a parte real destes) de precursores típicos de materiais refratários que foram considerados neste estudo, em função do comprimento de

onda. Pode-se observar que a oscilação nos valores dos índices de refração é muito pequena na faixa da radiação térmica.

Tabela 8 – Índice de refração dos precursores cerâmicos para a produção de materiais refratários em função do comprimento de onda [100].

Índice de refração (apenas parte real)							
λ (nm)	Al₂O₃	SiO₂	SiC	ZrO₂	9Al₂O₃ .2B₂O₃	Mulita	MgAl₂O₄
700	1,76	1,50	2,62	2,15	1,68	1,65	1,72
1000	1,76	1,45	2,58	2,13	1,68	1,65	1,70
1500	1,76	1,44	2,58	2,11	1,68	1,65	1,69
2000	1,76	1,44	2,57	2,10	1,68	1,65	1,68
2500	1,76	1,43	2,56	2,10	1,68	1,65	1,67
3000	1,76	1,42	2,56	2,08	1,68	1,65	1,66

A interação da radiação com o volume elementar representativo da Figura 60 foi realizada por duas aproximações distintas: a pôr dipolos discretos e pelas equações de Fresnel (apêndice J). Cada método apresenta prós e contras, fazendo-se necessário um estudo comparativo entre estes. A Figura 61 apresenta os valores das condutividades térmicas por radiação obtidas pelo modelo de Rosseland calculadas por ambas abordagens para um refratário bio-inspirado com plaquetas de alumina de 1,0 μm de espessura e 0,1 μm de interfase de borato de alumínio à 1800 °C. Tais valores de espessura de

plaquetas e de interfase foram utilizados devido aos valores médios encontrados na literatura para cerâmicas bio-inspirados após sinterização [60-63]. Além disso, a composição de alumina e borato de alumínio foram consideradas uma vez que o refratário bio-inspirado desenvolvido na presente tese apresentou esta composição.

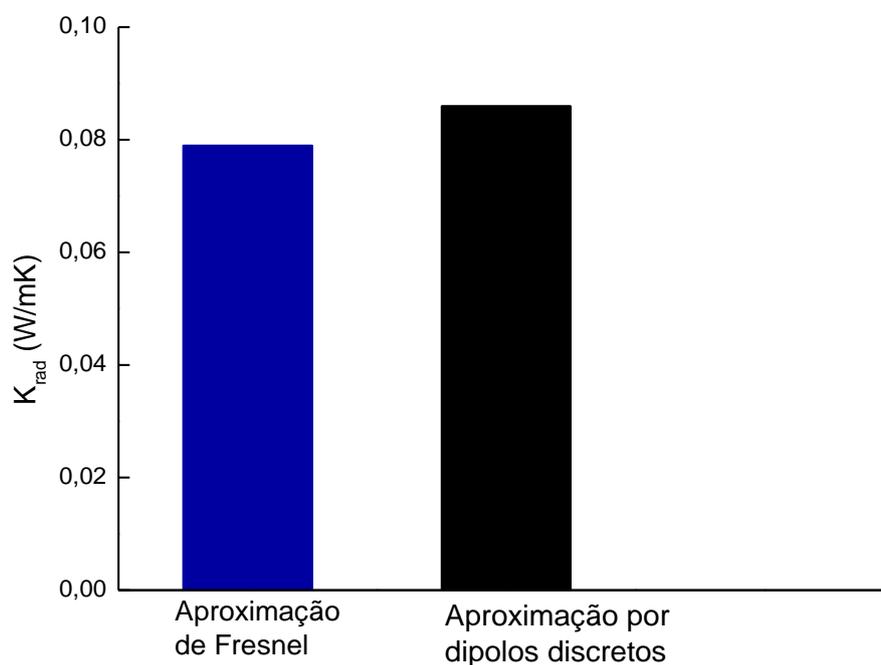
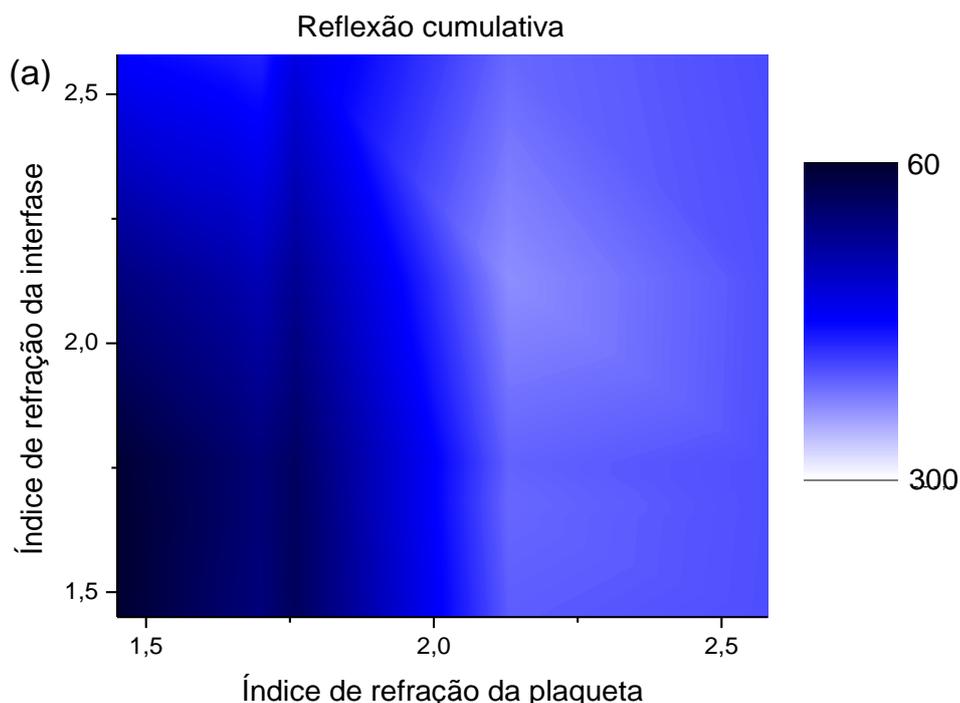


Figura 61 – Comparativo da condutividade térmica por radiação pelo modelo de Rosseland obtidos pelo método baseado na aproximação de Fresnel e aproximação dos dipolos discretos para um refratário bio-inspirado contendo plaquetas de alumina com $1,0 \mu\text{m}$ de espessura e $0,1 \mu\text{m}$ de interfase de borato de alumínio à $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser visto no histograma da Figura 61, os valores do coeficiente de Rosseland obtido por ambas metodologias são muito próximos. Apesar da metodologia baseada nas equações de Fresnel (apêndice J) não ser

recomendada para avaliar as propriedades óticas em sistemas onde o comprimento de onda seja da ordem das características microestruturais [49], os resultados obtidos por este em comparação com a aproximação por dipolos discretos são muito similares (Figura 61). Assim, devido a sua facilidade de uso e menor custo computacional, a metodologia baseada nas equações de Fresnel (apêndice J) foi utilizada para explorar o impacto das diferentes características microestruturais na refletividade e transmitância de um volume elementar representativo. Vale lembrar que os coeficientes de extinção e de Rosseland, são obtidos a partir dos valores de refletividade e transmitância (vide apêndice J).

A Figura 62 apresenta os valores de (a) refletividade e (b) transmitância cumulativas para um volume elementar representativo com espessura de plaqueta de $0,6 \mu\text{m}$ e interfase de $0,1 \mu\text{m}$ e diferentes índices de refração, ou seja, materiais. Estes valores de espessuras foram consideradas, embora sejam distintas das observadas no gráfico anterior (Figura 61), devido ao fato de que as plaquetas de diferentes materiais disponíveis no mercado apresentam valores próximo de $0,6 \mu\text{m}$ de espessura.



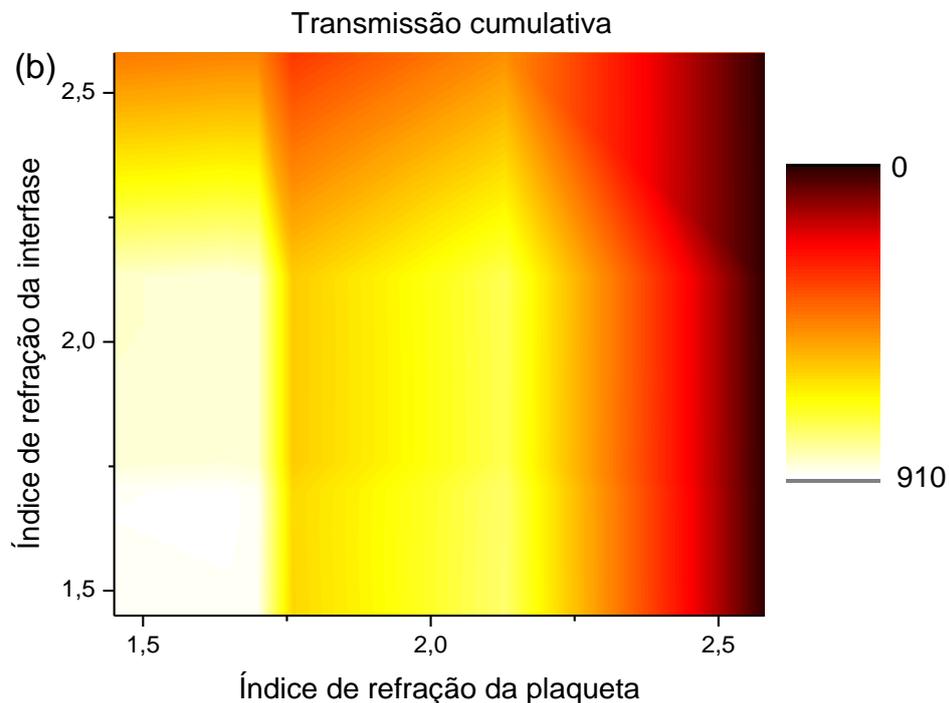
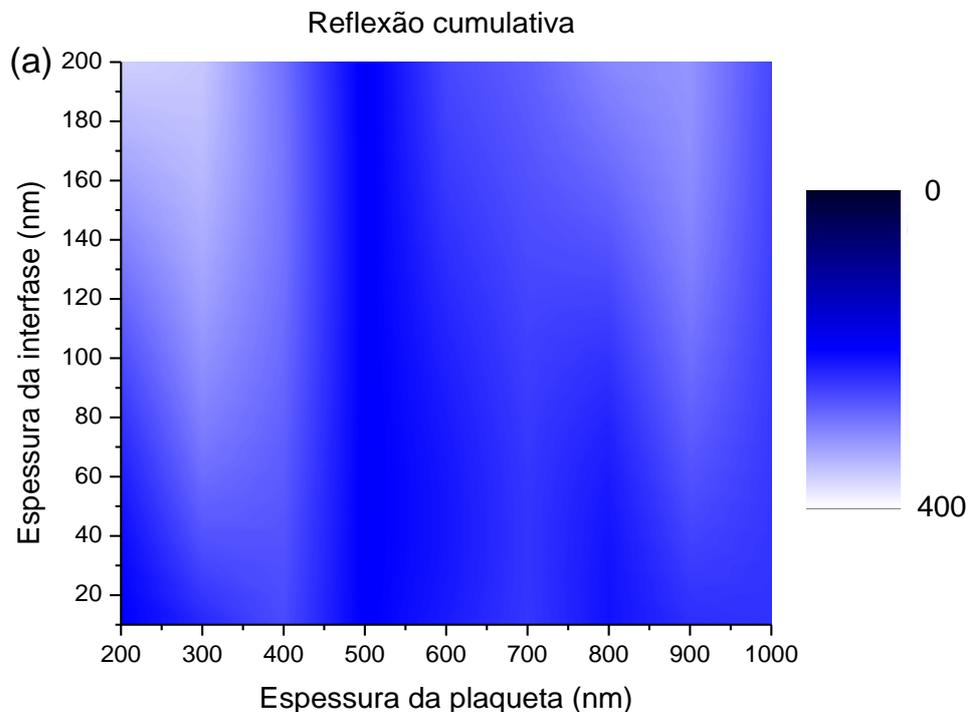


Figura 62 – (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função dos índices de refração das plaquetas e interface para plaquetas com espessura de $0,6 \mu\text{m}$ e interface de $0,1 \mu\text{m}$.

Como pode-se observar nos gráficos da Figura 62 (a) e (b) a composição de cada camada do volume elementar representativo apresenta grande impacto nos valores de refletividade e conseqüentemente transmitância dos refratários bio-inspirados. A análise do gráfico na Figura 62 (a) mostra que a composição que apresentaria a maior refletividade seria composta por plaquetas de zircônia e interface de sílica. Por outro lado, a análise do gráfico (b) mostra que outra composição apresentaria a maior redução na transmitância da radiação pelos materiais bio-inspirados, sendo esta a composição de plaquetas de carbeto de silício e interface de sílica. Em primeira análise, fica claro que a maior diferença entre os índices de refração (vide Tabela 7) levou a uma maior eficiência na refletividade do sistema e por conseqüência em uma redução na transmissão de

energia pela radiação térmica. Entretanto, cada análise aponta uma composição como ótima, e tal diferença reside no fato de o SiC apresentar um alto coeficiente de absorção na faixa de comprimento de onda considerada. Como o modelo de interação considerado para se estimar as propriedades óticas dos volumes elementares representativos não considerar a remissão da radiação após a sua absorção, basear-se apenas nos valores de transmissão podem levar a conclusões errôneas.

O gráfico na Figura 62 (a) mostra que o maior valor de refletividade cumulativa obtida foi próximo a 300 considerando-se apenas 3 camadas com espessuras predeterminadas. Assim, de forma a avaliar o impacto das espessuras das diferentes fases presentes na microestrutura dos refratários bio-inspirados foi avaliada a refletividade e transmitância cumulativa para o sistema zircônia e sílica, conforme mostrado na Figura 63. Os valores considerados para espessuras de interfase e plaquetas limitaram-se ao que são encontrados para estes materiais na literatura [101].



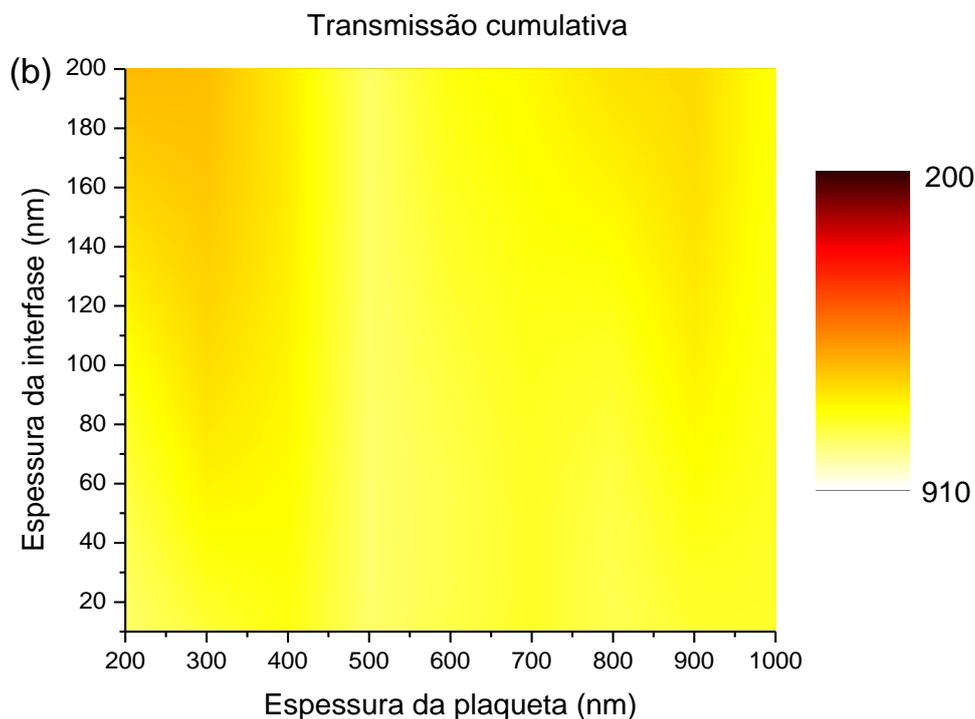
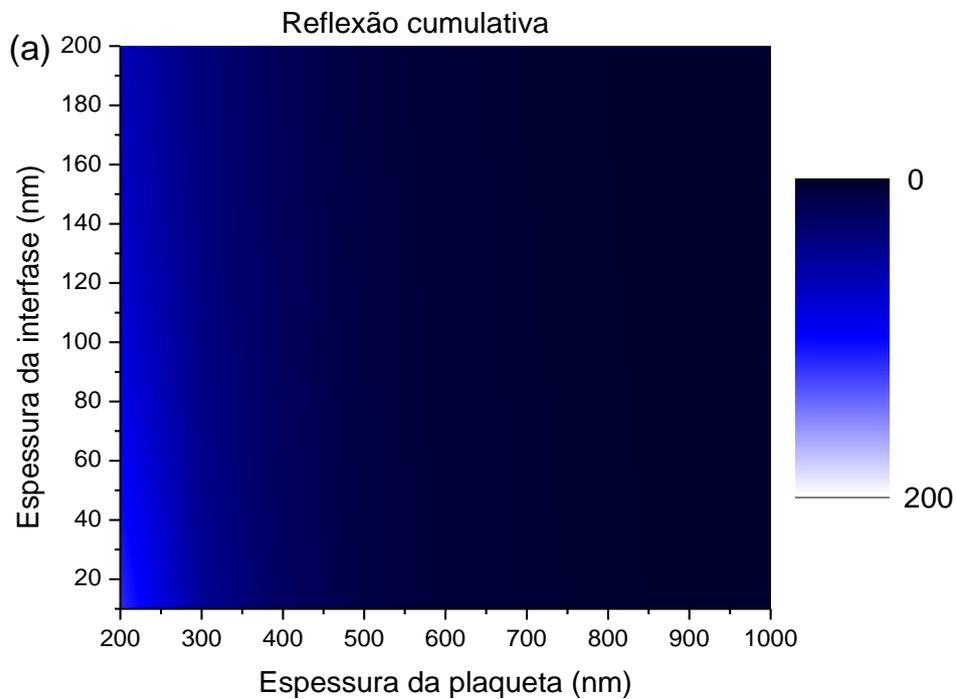


Figura 63 - (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função da espessura das plaquetas de zircônia e interface de sílica.

Como pode ser observado na Figura 63 (a) existem regiões onde temos uma maior refletividade para a composição do sistema refratário em questão. O gráfico na (b) apresenta um padrão muito semelhante ao visto na (a). A análise dos gráficos mostra que as espessuras de 1,00 μm para as plaquetas de zircônia e 0,19 μm para a sílica foram as que apresentaram o maior valor de refletividade e consequentemente menor transmitância. Comparando-se com os valores obtidos na análise da Figura 62 (a) um ganho em torno de 30 % nos valores de refletividade foi obtido por uma melhor combinação das espessuras das diferentes fases.

Esta mesma análise foi realizada considerando-se o sistema de plaquetas de carbeto de silício e interface de sílica. A Figura 64 apresenta os valores da

(a) refletividade e (b) transmitância cumulativas para este sistema em função das diferentes combinações de espessura das plaquetas de SiC e interfase de SiO₂. Apesar de uma análise anterior demonstrar uma baixa transmitância cumulativa, este sistema refratário possivelmente não apresentaria bom desempenho térmico devido à alta absorção/emissão que apresenta. Porém, a escolha correta das espessuras dos seus diferentes constituintes poderia levar a uma melhora nos valores de refletividade.



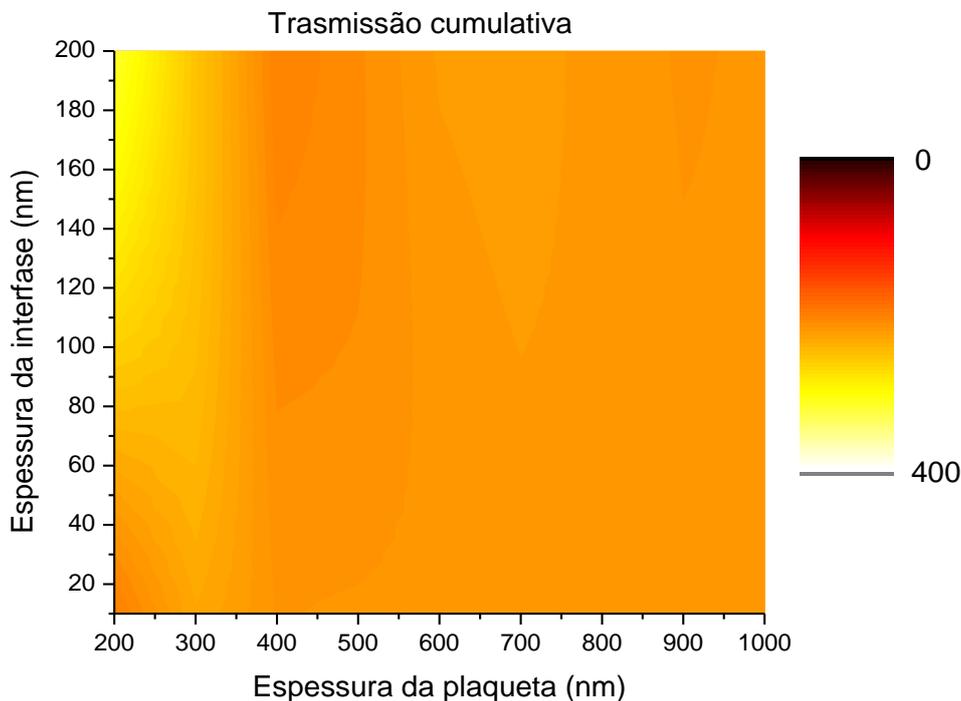


Figura 64 - (a) Refletividade e (b) transmitância cumulativas do volume elementar representativo em função da espessura das plaquetas de carbeto de silício e interface de sílica.

Como pode ser visto na Figura 64 os valores da refletividade cumulativa não são altos partindo desde zero para espessura de plaquetas acima de $0,5 \mu\text{m}$ até 200 para espessuras próximas a $0,2 \mu\text{m}$. Portanto, a variação das espessuras dos constituintes não levou a uma grande melhoria das propriedades óticas deste sistema refratário (SiC/SiO_2). Vale ressaltar ainda que todas as simulações numéricas realizadas até o momento consideraram o volume elementar representativo contendo apenas três camadas, duas plaquetas e uma interface.

Assim, como o sistema refratário composto de plaquetas de zircônia e interface de sílica com espessuras de $1,00$ e $0,19 \mu\text{m}$, respectivamente, apresentou o melhor desempenho refletivo, foi realizada a avaliação da

espessura mínima que o material deva apresentar de forma que reduza 90 % da transmissão de energia através deste. O gráfico da Figura 65 apresenta os valores da transmitância cumulativa em função da espessura total do material composto por zircônia e sílica.

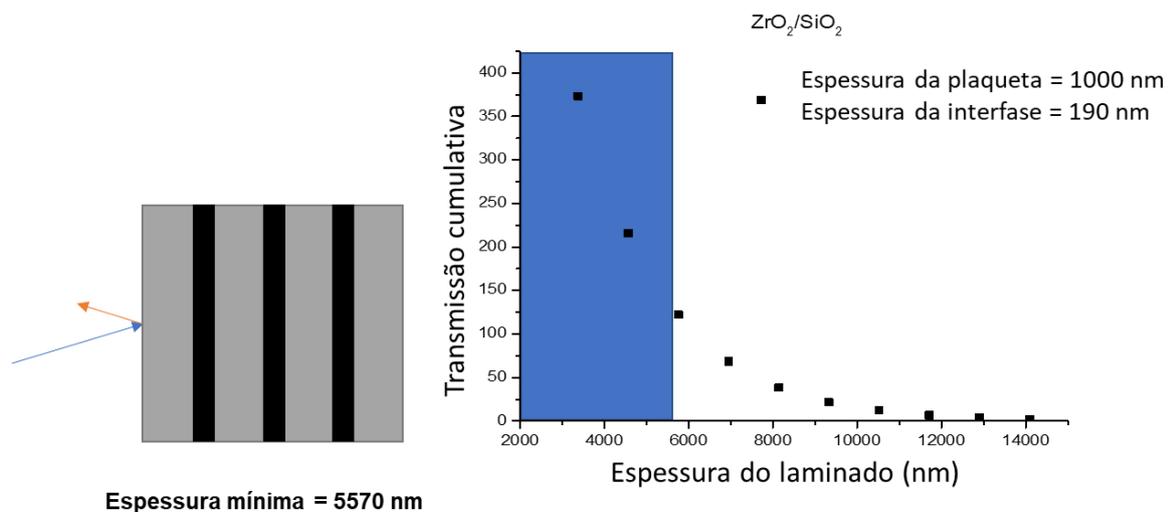


Figura 65 – Transmitância cumulativa em função da espessura do material para o sistema bio-inspirado composto de zircônia e sílica.

O gráfico da Figura 65 elucida claramente o impacto do aumento da espessura do material na transmissão de energia por radiação térmica através do material. Ao aumentar a espessura deste, ou seja, o número de bicamadas contendo as diferentes fases, a transmissão cumulativa cai bruscamente, atingindo atenuação de cerca de 90 % para uma espessura próxima a 5,57 μm. Como pode ser visto, apenas uma pequena espessura de um material bio-inspirado apresentaria um ótimo desempenho em bloquear a radiação térmica quando em altas temperaturas.

Para o caso da composição contendo plaquetas de alumina e interfase de borato de alumínio, o mesmo padrão ocorre como pode ser observado na Figura 66 (a), a qual apresenta a transmitância cumulativa em função da espessura das bicamadas.

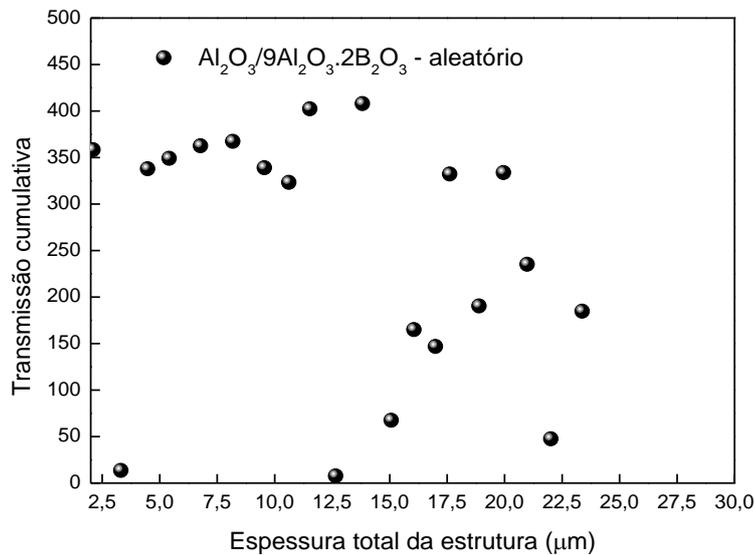
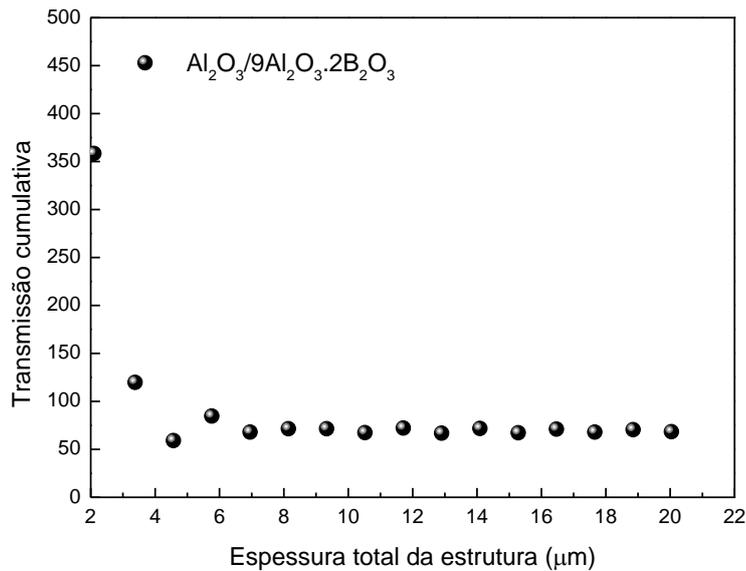


Figura 66 - Transmitância cumulativa em função da espessura do material para o sistema bio-inspirado composto de alumina e borato de alumínio

para os casos de (a) plaquetas e interfase com espessuras constantes e (b) com espessuras aleatórias.

Para o caso onde essas bicamadas (plaqueta mais interfase) não apresentam a mesma espessura, ou seja, seguem um padrão aleatório (Figura 66 [b]), dentro das faixas delimitadas previamente pelo programa (vide apêndice J), pode-se observar que a interação da radiação com a microestrutura é muito forte sendo que para algumas combinação de espessuras das diferentes plaquetas e interfases o efeito da adição de novas camadas pode ser deletério.

6.2.3 Otimização da refletividade de estruturas bio-inspiradas para serem aplicadas em alta temperatura como barreiras térmicas

Tendo em vista o rol de possibilidades de combinações de fase e interfase cerâmicas para a manufatura dos refratários bio-inspirados [101], foi realizado um design de experimentos seguindo fatorial completo de forma a verificar qual combinação de materiais e para quais espessuras se obtém uma maior refletividade para os refratários bio-inspirados. A Figura 67 apresenta uma ilustração esquemática do experimento fatorial que foi conduzido.

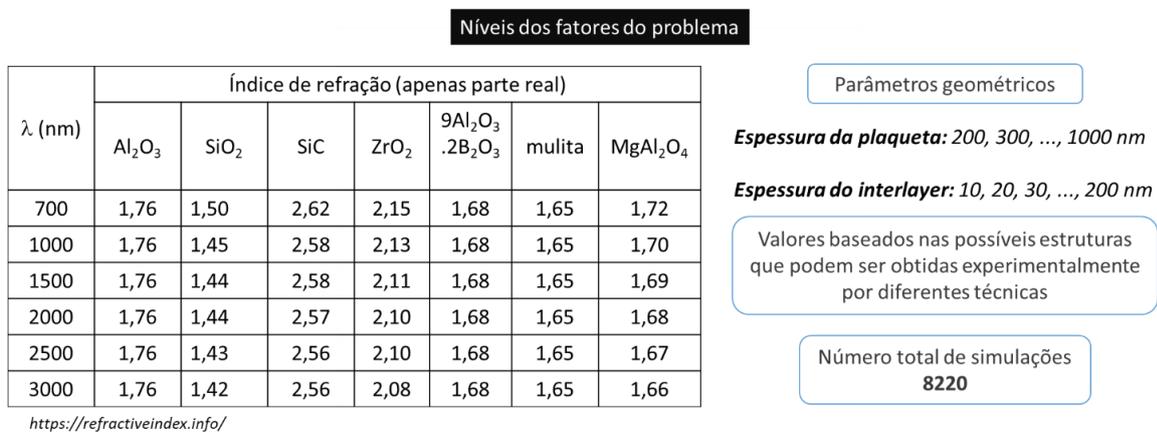


Figura 67 – Esquema ilustrativo do design de experimentos realizado (fatorial completo) elucidando todos os níveis considerados de cada fator.

O número total de simulações numéricas realizadas foi de 8220. Uma vez que a dependência da refletividade cumulativa destas estruturas é altamente não linear, foi realizada uma regressão não linear desta seguindo a Equação 22.

$$CR = \alpha_0 + \alpha_1 Tp + \alpha_2 Ti + \alpha_3 Rp + \alpha_4 Ri + \alpha_5 Tp^2 + \alpha_6 Ti^2 + \alpha_7 Rp^2 + \alpha_8 Ri^2 + \alpha_9 TpTi + \alpha_{10} TpRp + \alpha_{11} TpRi + \alpha_{12} TiRp + \alpha_{13} TiRi + \alpha_{14} RpRi + \varepsilon \quad (22)$$

onde, Tp é a espessura da plaqueta, Ti é a espessura da interfase, Rp é o índice de refração da plaqueta e Ri o índice de refração da interfase.

Tal regressão foi realizada no software comercial Minitab adotando um nível de significância do modelo de 5 %. Os coeficientes ajustados bem como o valor p destes encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos coeficientes do modelo de regressão obtidos.

Modelo ANOVA	Valor p
Regressão	0.000
Linear	0.000
Tp	0.000
Ti	0.000
Rp	0.000
Ri	0.179
Quadrático	0.000
Tp²	0.000
Ti²	0.000
Rp²	0.000

Ri²	0.000
Interação	0.000
Tp·Ti	0.637
Tp·Rp	0.000
Tp·Ri	0.000
Ti·Rp	0.000
Ti·Ri	0.000
Rp·Ri	0.000

O modelo de regressão não linear para a refletância cumulativa apresentou um bom desempenho. O maior valor da refletividade cumulativa foi de 361,0, proveniente dos níveis 200, 200, 2,13 e 1,45 das espessuras das plaquetas, espessuras das camadas intermediárias, índice de refração das plaquetas e o índice de refração do material da camada intermediária, respectivamente.

Definido o valor alvo e conhecidos o menor (24,68) e o maior valor (361,00) obtidos da refletividade cumulativa, a maximização da Equação 2 resultou em CR = 269,09, associado a $T_p = 200$ nm, $T_i = 105,96$ nm, $R_p = 2,58$ e $R_i = 1,45$.

6.2.4 Otimização da condutividade térmica efetiva de refratários bio-inspirados

Assim, como visto nas secções anteriores, para minimizar a condutividade térmica das estruturas densas bio-inspiradas, as seguintes diretrizes devem ser seguidas.

- Controle da homogeneidade da distribuição de fases na estrutura do material;

- Seleção de fases que apresentem alta refratariedade e baixa condução de calor por fônons;
- Controle das espessuras de cada fase limitam o caminho livre médio dos fônons, reduzindo a condutividade térmica por condução;
- Grande diferença nos valores dos índices de refração entre as fases na região da radiação térmica;
- Controle da espessura da microestrutura para minimizar a condução e calor por radiação.

Apesar das diretrizes apontadas pela simulação numérica destas estruturas indicarem cenários de otimização, as propriedades termomecânicas destes materiais são de vital importância visto que ao operar em alta temperatura estes irão desenvolver tensões térmicas onde o acoplamento das propriedades entre as diferentes fases é imprescindível.

6.3 Desenvolvimento de um material cerâmico bio-inspirado para aplicações em alta temperatura

Conforme visto na revisão da literatura, os modelos numéricos [55,56] mostram que as diferentes fases dos materiais, a razão entre as espessuras entre estas, o perfil de sobreposição entre plaquetas além da densidade de pontes cerâmicas entre estas apresenta influência direta nas propriedades mecânicas dos materiais bio-inspirados na estrutura da madrepérola. Devido à rota de processamento utilizada e precursores disponíveis apenas a razão entre as quantidades dos dois materiais, plaquetas de alumina e interfase de borato de alumínio, e a densidade de pontes de alumina entre plaquetas puderam ser exploradas no estudo. A metodologia experimental utilizada no desenvolvimento dos refratários bio-inspirados bem como todas as composições sintetizadas são apresentadas na seção 5.3 do capítulo Materiais e Métodos.

6.3.1 Desenvolvimento e caracterização dos refratários bio-inspirados

O processo “Magnetically Assisted Slip Casting” permite a preparação de microestruturas bio-inspiradas na madrepérola e altamente texturizadas, exibindo pontes minerais e uma interfase adaptada. Além disso, esta pode ser ajustada para síntese de materiais com estruturas mais complexas e gradientes de texturas das diferentes fases [63]. Pontes cerâmicas entre diferentes plaquetas são geradas pela adição de nanopartículas que parcialmente sinterizam nas faces de plaquetas empilhadas, enquanto a composição da interfase é ajustada através da seleção específica de precursores incorporadas na suspensão inicial.

Uma cerâmica com estrutura baseada na da madrepérola, contendo plaquetas de alumina separadas por borato de alumínio ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) como fase secundária refratária, foi projetada para obter compósitos cerâmicos com propriedades mecânicas aprimoradas em alta temperatura. A escolha do borato de alumínio para a fase secundária é justificada pelo fato dos refratários do sistema alumina/borato de alumínio serem altamente estáveis termicamente em extensa faixa de temperatura [64]. A técnica MASC [63] foi usada para montar as plaquetas de alumina em espécimes de grande porte exibindo uma estrutura hierárquica inspirada na madrepérola.

A Figura 68 (a) mostra uma ilustração esquemática da rota de processamento do MASC. Uma suspensão contendo plaquetas de alumina magnetizada (Figura 68 (b)), nanopartículas de Al_2O_3 e ácido bórico foi moldada no topo de um molde de gesso poroso e sujeita a um campo magnético rotativo H_0 . Este campo magnético rotativo permitiu a orientação das plaquetas na suspensão. A orientação das plaquetas é mantida até a remoção completa do líquido, resultando em um corpo verde com uma microestrutura similar à da madrepérola altamente organizada, exibindo características estruturais em diferentes escalas (ver Figura 68 (c, d)). O plano do campo magnético rotativo foi escolhido para resultar em plaquetas alinhadas paralelamente à superfície de gesso, o que é confirmado pelas imagens de MEV do corpo verde.

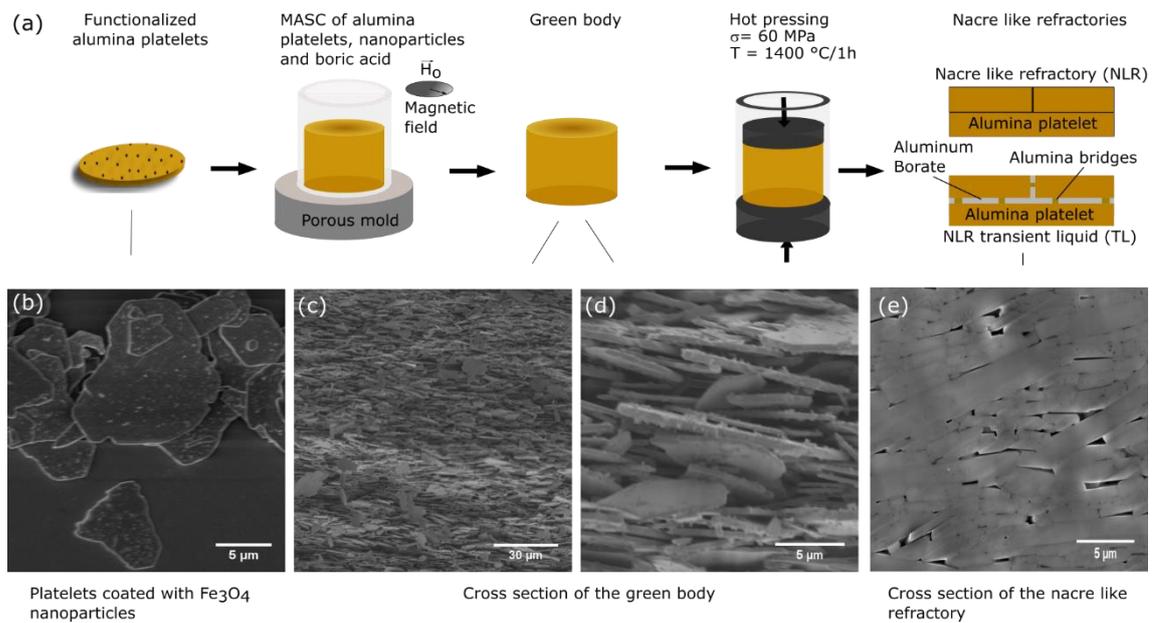


Figura 68 – (a) Etapas do processo de síntese de cerâmicas bio-inspiradas na madrepérola obtidas pela rota de processamento “Magnetically Assisted Slip Casting”. (b-e) Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura dos materiais em diferentes etapas do processo: (b) plaquetas de alumina funcionalizadas, (c) e (d) seção transversal perpendicular ao alinhamento magnético dos corpos verdes, e (e) seção transversal do refratário bio-inspirado contendo boro em sua composição [101].

O intuito da adição do ácido bórico (H_3BO_3) na composição inicial é devido à expectativa de se induzir uma sinterização mais rápida e eficaz dos espécimes via sinterização por fase líquida transitente, aumentando assim a força de adesão entre as plaquetas por meio da geração *in situ* de uma fase cristalina refratária ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$). O H_3BO_3 foi utilizado neste trabalho devido a sua solubilidade em água (0,0472 g/ml a 20 °C) e sua provável adsorção na superfície de partículas de alumina devido à atração eletrostática [102]. Consequentemente, espera-se uma distribuição homogênea deste composto na suspensão preparada e posteriormente ao longo do corpo verde após a sinterização.

Primeiramente, o corpo verde foi aquecido a uma temperatura próxima a 500 °C para eliminar os compostos orgânicos e decompor o ácido bórico em B₂O₃ líquido [103]. Na segunda etapa de aquecimento, realizada sob pressão uniaxial, espera-se que a fase líquida B₂O₃ auxilie no processo de densificação da microestrutura induzindo forças capilares entre as partículas e aumentando a taxa de difusão dos íons, além de diminuir o atrito entre os constituintes durante o rearranjo dos grãos [104-106]. A temperatura de 1400 °C alcançada neste segundo passo de aquecimento deve permitir a cristalização do B₂O₃ em borato de alumínio após densificação. Como o processo de sinterização dos compósitos tipo bio-inspirados na madrepérola ocorreu sob pressão uniaxial aplicada em uma direção, que favorece o alinhamento horizontal induzido pelo cisalhamento, a orientação das microplaquetas no corpo verde foi preservada durante o processo de densificação. A pressão aplicada e o aumento da cinética de densificação resultante da presença de B₂O₃ levou à formação de uma microestrutura altamente densa e semelhante à da madrepérola após a sinterização (Figura 68 (e)). A Figura 69 apresenta aspectos da microestrutura dos refratários bio-inspirados em diferentes escalas.

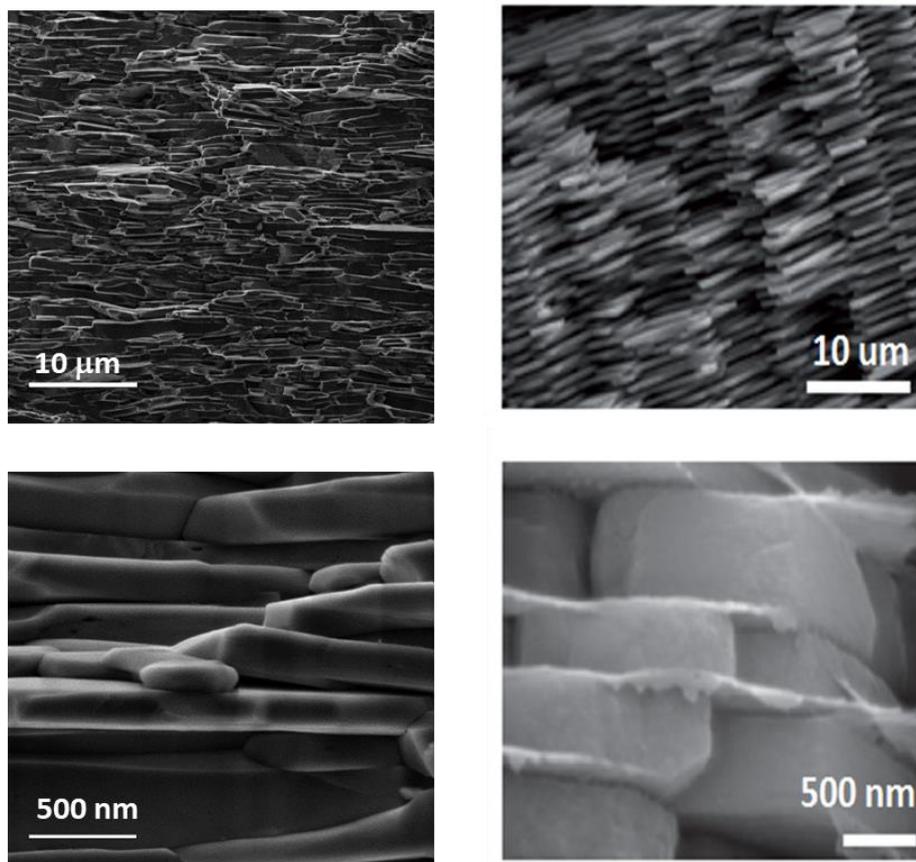


Figura 69 – Micrografias, obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, das características microestruturais dos refratários bio-inspirados (esquerda) e madrepérola (direita) em diferentes escalas. Imagens da madrepérola adaptados da referência [60].

A fim de verificar a influência do percentual de aditivo na densificação dos materiais bio-inspirados, a Figura 70 apresenta os valores de densidade e porosidade aparentes para os refratários bio-inspirados em função da quantidade percentual de ácido bórico utilizada na síntese destes.

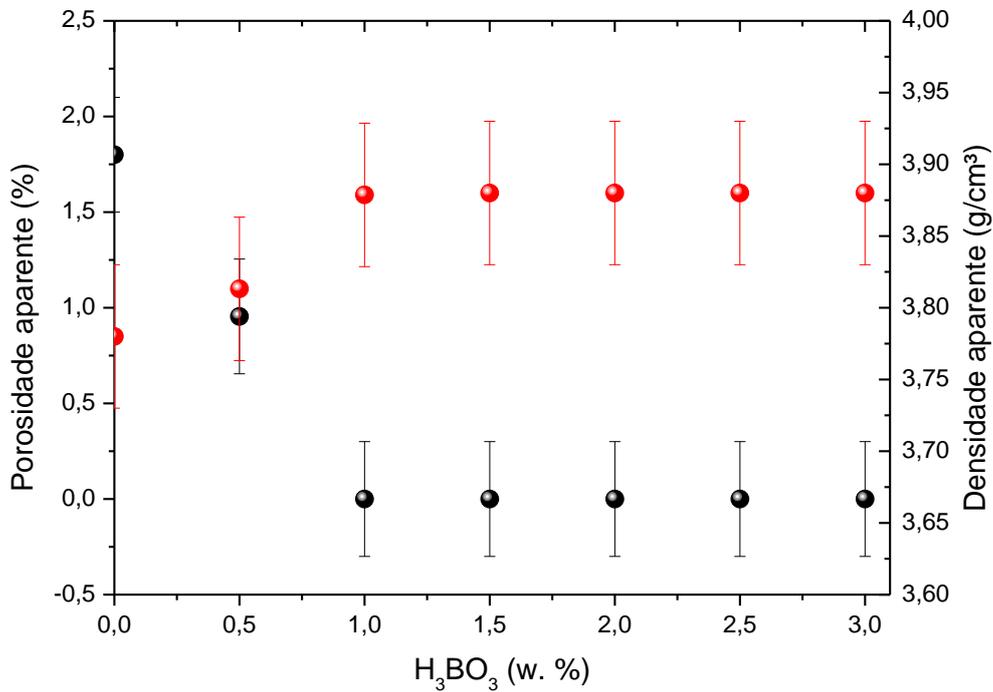


Figura 70 – Densidade (pontos vermelhos) e porosidade aparente (pontos pretos) dos refratários bio-inspirados em função da quantidade de ácido bórico utilizado na síntese.

O aumento na quantidade de ácido bórico levou a um aumento na densidade dos refratários bio-inspirados atingindo uma certa estabilidade para valores acima de 1,5 % em massa. Tal efeito é esperado uma vez que o aumento na quantidade de H_3BO_3 leva a um aumento posterior de B_2O_3 que irá auxiliar a densificação do sistema durante a sinterização via fase líquida transiente. Este benefício da sinterização via fase líquida é frequentemente utilizado para obter cerâmicas com baixa porosidade [101]. No caso dos refratários bio-inspirados, por a sinterização via fase líquida ser transiente, esta irá reagir com as outras fases cerâmicas tendo como produto fases cristalinas com maior ponto de fusão, assim a aferição das fases formadas é imprescindível para avaliar a eficácia do processo.

A Figura 71 apresenta os difratogramas de raios X dos refratários bio-inspirados para diferentes quantidades de ácido bórico adicionados na síntese destes.

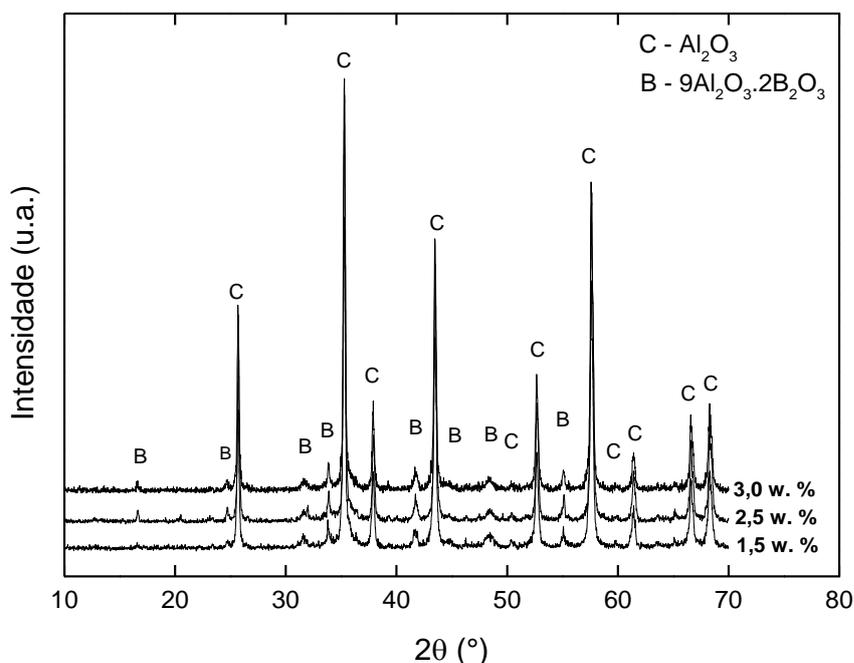


Figura 71 – Difratogramas de raios X dos refratários bio-inspirados com diferentes quantidades de ácido bórico utilizado na síntese.

Como pode ser observado nos difratogramas de raios X, ambas as fases cristalinas foram identificadas, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. A indexação dos picos de difração para a identificação das fases foi feita utilizando-se o software TOPAS BRUCKER utilizando as fichas cristalográfica JCPDS-ICSD, PDF # 29-0009, e 46-1215 para as fases alfa alumina e borato de alumínio, respectivamente [101]. Pode-se observar que o aumento na quantidade de ácido bórico utilizado na síntese levou a um aumento na intensidade dos picos de difração da fase borato de alumínio, indicando um aumento na quantidade relativa desta. Como visto anteriormente, a razão entre as quantidades das fases

apresenta um grande impacto no desempenho mecânico dos materiais bio-inspirados. Desta forma, foram avaliadas as resistências mecânicas (capítulo Materiais e Métodos, secção 5.4.8) destes materiais em função do percentual em massa de ácido bórico adicionado na síntese, como apresentado na Figura 72.

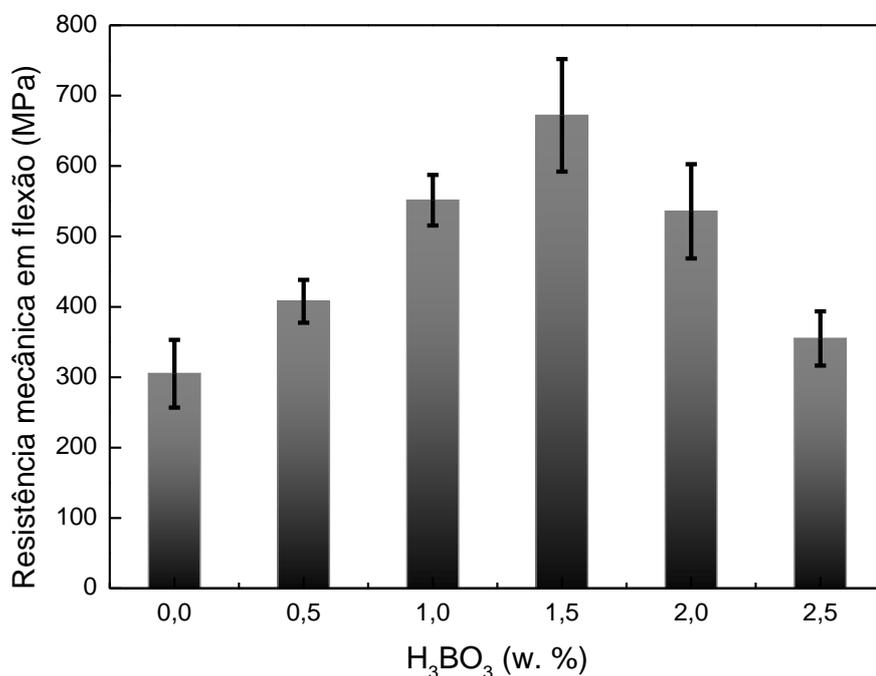


Figura 72 – Resistência mecânica dos refratários bio-inspirados em função da quantidade de ácido bórico utilizado na síntese.

O gráfico da Figura 72 mostra claramente o impacto da quantidade de fase borato de alumínio na resistência mecânica destes materiais. Pode-se observar que os dados apresentados seguem uma tendência que apresenta um valor máximo para 1,5 % em massa de ácido bórico. Tal perfil apresenta grande concordância com as simulações computacionais do comportamento mecânico destes sistemas [55,56], onde foi observado um ponto ótimo relativo a razão

entre as quantidades das duas fases, ou seja, a razão entre as espessuras destas na estrutura da madrepérola.

Para avaliar a influência da densidade de pontes de alumina entre plaquetas, foram sintetizadas composições com diferentes quantidades de nano partículas de alumina (precursoras das pontes cerâmicas) para a composição contendo 1,5 % em massa de ácido bórico. A Figura 73 apresenta o gráfico da resistência mecânica destes materiais em função do percentual em massa de nano partículas de alumina.

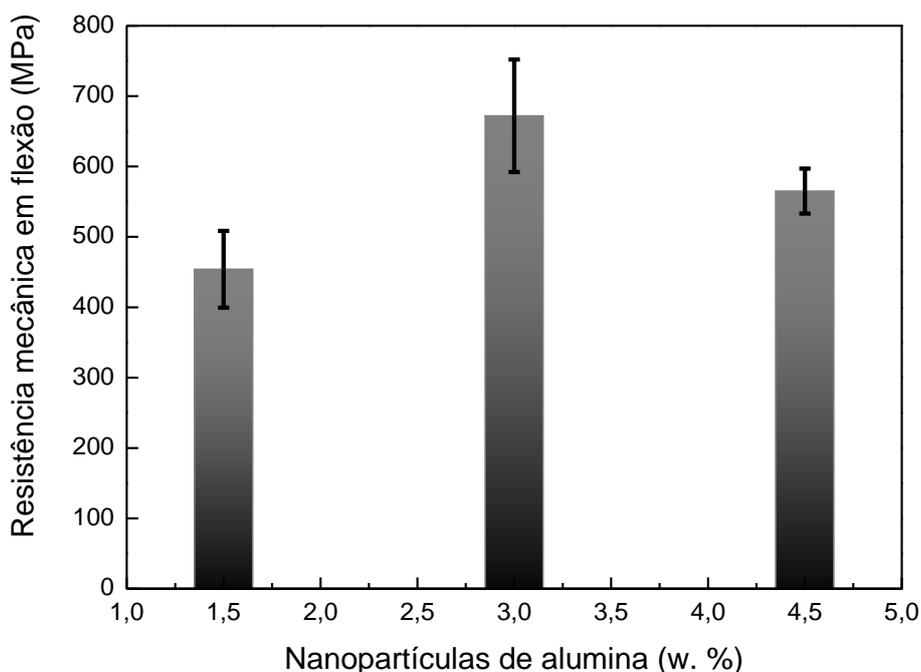


Figura 73 – Resistência mecânica dos refratários bio-inspirados com 1,5 % em massa de ácido bórico em função do percentual de nano partículas de alumina utilizadas na síntese.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 73, existe um padrão de comportamento que indica a presença de um máximo (em torno de 3,0 % em

massa) em função do percentual mássico de nanopartículas de alumina presentes na síntese do material. Tal comportamento está em acordo com o observado nas simulações computacionais conduzidas por Sakhavand *et al* [55]. Baseado nos resultados anteriores usou-se então composições com 3,0 % em massa de nanopartículas de alumina e 1,5 % em massa de H_3BO_3 .

Para avaliar o efeito da fase de borato sobre a composição, estrutura e propriedades mecânicas das cerâmicas bio-inspiradas, amostras de referência contendo apenas as plaquetas e nanopartículas de alumina foram produzidas pelo mesmo processo. As duas composições de amostras são denominadas *Nacre Like Refractory* (NLR) para a composição isenta de borato e, para a sinterizada via fase líquida transiente - NLR-TL (*Nacre Like Refractory - Transient Liquid*), materiais que contêm borato de alumínio.

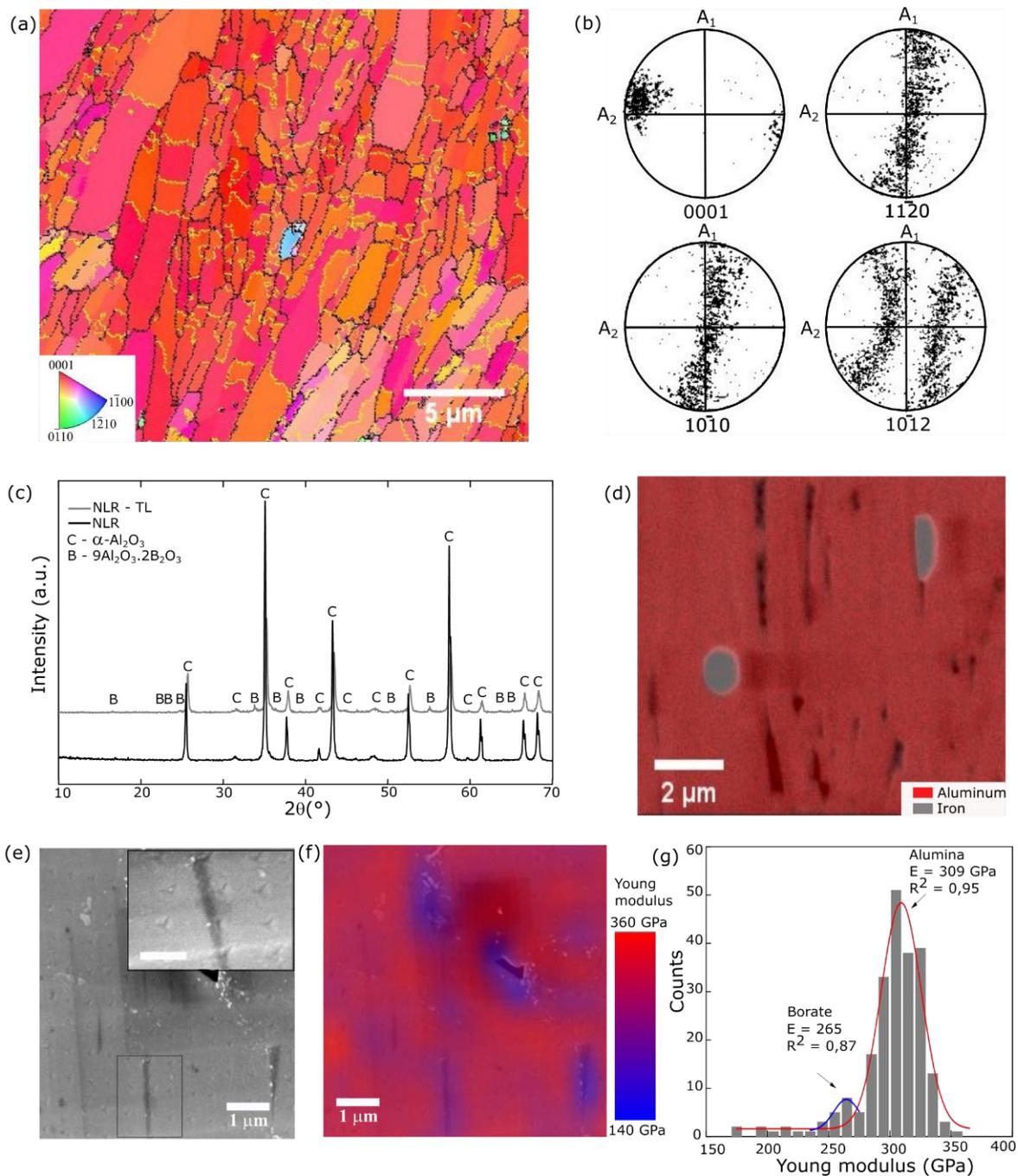


Figura 74 – Caracterização mecânica e estrutural dos refratários bio-inspirados: (a) Mapa de orientação cristalográfica da secção transversal obtida EBSD e (b) figura de polos descrevendo a orientação cristalográfica dos grãos de alumina no refratário bio-inspirado contendo a fase borato de alumínio. (c) Difratoograma de raios X de amostra em forma de pó dos refratários bio-inspirados. (d) Mapa de composição da

secção transversal do refratário bio-inspirado contendo boro. (e) Mapa de cores de módulo de Young local e (g) histogramas de frequência destes para uma rede de 225 nanoindentações realizadas na secção transversal dos refratários bio-inspirados [101].

Várias técnicas de análise estrutural (EBSD, XRD, SEM) foram utilizadas para avaliar a presença, orientação cristalográfica e composição das fases contidas nas amostras bio-inspiradas. A orientação das plaquetas foi quantificada pelo mapeamento EBSD [Figura 74 (a)] e os correspondentes polos extraídos da imagem [Figura 74 (b)]. Os polos obtidos são característicos de cerâmica texturizada, com orientação preferencial do plano basal de alumina, com índice de Miller (001), e orientação aleatória dos demais planos [106,107]. Alguns grãos com orientação distinta da alumina, mostrados em azul no mapa EBSD [Figura 74 (a)], estão associados à fase cúbica do ferro metálico. Esta fase provavelmente vem da coalescência e redução, na presença de carbono, das nanopartículas de óxido de ferro na superfície das plaquetas durante a etapa de prensagem a quente. A interfase de interesse entre as plaquetas de alumina não pôde ser observada via EBSD, provavelmente devido ao pequeno volume de material sondado [108].

Análises de difração de raios X (DRX) de amostras moídas permitiram a identificação da fase borato de alumínio ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) na composição NLR-TL (JCPDS-ICSD, PDF # 29-0009). De acordo com o diagrama de fase de equilíbrio do Al_2O_3 - B_2O_3 (veja a Figura S1a de Informações Suplementares na referência [101]), o dióxido de boro reage com alumina acima de 470°C para formar boratos de alumínio, como $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Composições ricas em boro geram a fase cristalina $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, que apresenta um ponto de fusão em 1950°C , consideravelmente superior que a temperatura de sinterização de 1400°C usada na sinterização [54]. Esta fase cristalina apresenta um coeficiente de expansão térmica de $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e módulo de Young de 350 GPa [66]. Esse coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade são ligeiramente inferiores aos da alumina ($8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e 400 GPa, respectivamente) [65].

Também foram realizadas análises de mapeamento SEM/EDX para avaliar a presença e localização dos diferentes elementos químicos contidos nos refratários. A Figura 74 (d) mostra um mapa de compósito de EDX obtido a partir da secção transversal da amostra NLR-TL, confirmando a detecção de micropartículas de ferro metálico (perto de 0,3% em peso).

A presença de uma fase secundária entre as plaquetas de alumina deve afetar o módulo de elasticidade local da cerâmica bio-inspirada na madrepérola, tanto na micro quanto na nanoescala [65,66,109]. Para investigar o efeito da fase de borato de alumínio na distribuição do módulo de elasticidade local em toda a nossa cerâmica bio-inspirada, medições de nanoindentação foram realizadas em uma grande área transversal de amostras de NLR-TL. A nanoindentação é uma das poucas técnicas experimentais que podem ser utilizadas para sondar as propriedades mecânicas locais em tal escala. A Figura 74 (e) mostra a região da microestrutura de NLR - TL onde uma rede de 25 x 25 nanoindentações espaçadas por 500 nm e 50 nm de profundidade foram realizadas. A partir das curvas de carga *versus* profundidade de penetração de cada nanoindentação, foi possível obter a rigidez (módulo de Young) local e relacioná-la com as diferentes fases presentes na microestrutura NLR - TL, como mostra a Figura 74 (f) [110]. Os menores valores de módulo de Young (E) foram observados próximo às falhas presentes na microestrutura (vazios), enquanto os maiores e intermediários valores de E foram detectados no centro das plaquetas e próximo à fase secundária (borato de alumínio), respectivamente.

O gráfico de frequência dos valores de módulo de Young medidos [Figura 74 (g)] mostra dois picos distintos, associados às fases alumina e $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, respectivamente. No entanto, como o tamanho do penetrador era grande demais para analisar apenas a fase secundária, o módulo de Young medido provavelmente representa uma média entre a alumina e a fase de borato de alumínio. Embora os valores E medidos e atribuídos às fases alumina e borato de alumínio sejam inferiores aos módulos elásticos *bulk*, a relação entre os valores E dos dois compostos é semelhante [65,66]. Isso suporta nossa interpretação dos picos mostrados no gráfico de frequência (Figura 74 [g]).

Além do módulo de elasticidade local, os valores médios de E em todas as seções transversais também foram calculados. As médias dos módulos de Young foram de 360 ± 50 GPa para NLR (figura suplementar S3, vide informações suplementares referência [101]) e 305 ± 20 GPa para amostras NLR-TL. A menor dispersão (variância) dos valores de E para a composição de NLR-TL pode estar relacionada à reduzida quantidade de falhas contidas em sua microestrutura. Isso é consistente com a densidade aparente medida desses refratários, já que o NLR-TL é 2% mais denso que o NLR (ver dados suplementares Figura S4, em informações suplementares na referência [101]). A maior densidade das amostras de NLR-TL está de acordo com a maior densidade esperada para o refratário bio-inspirado contendo a fase de borato.

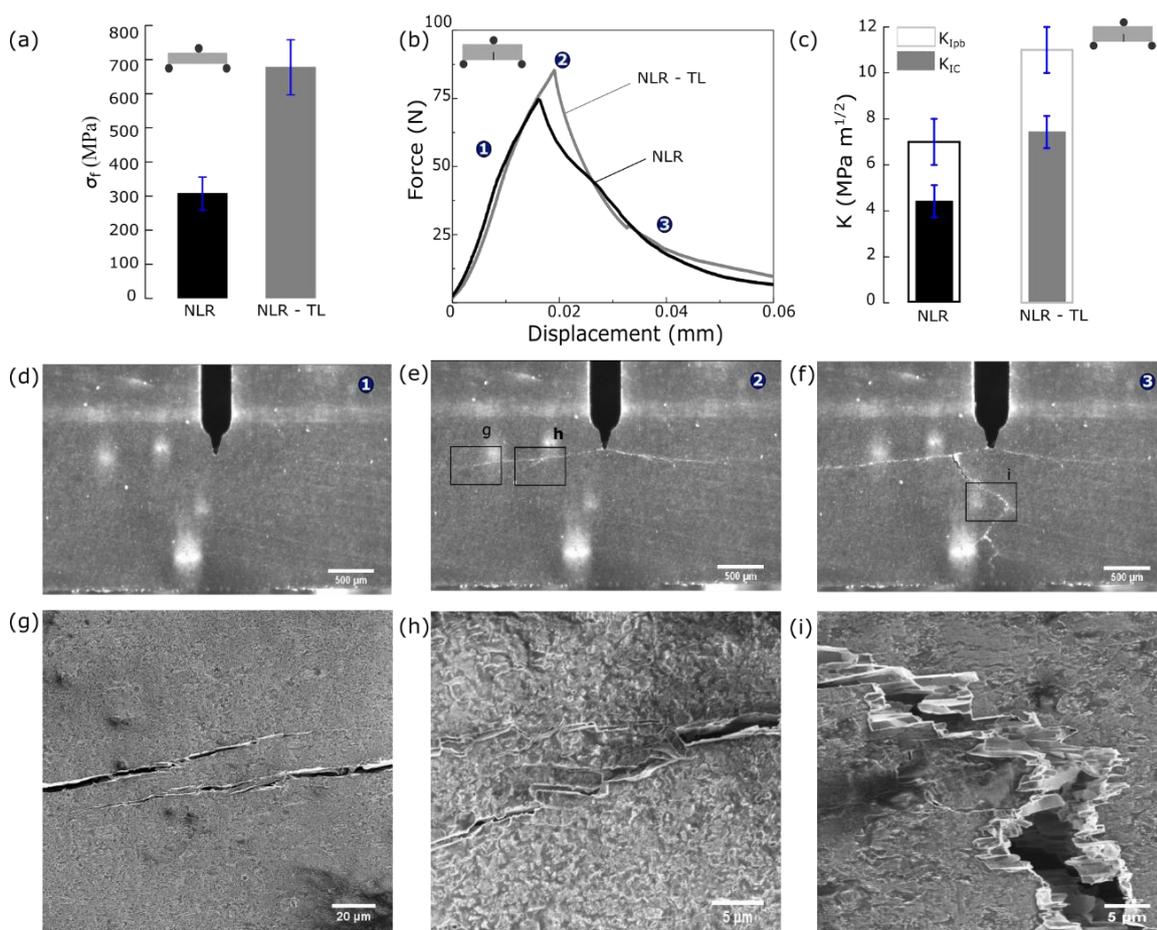


Figura 75 – Propriedades macro mecânicas dos refratários bio-inspirados em temperatura ambiente: (a) resistência mecânica mensurada em

flexão em 3 pontos e (b) curva de força versus deslocamento dos ensaios com amostras entalhadas. Os números presentes em (b) correspondem à: 1 – iniciação da propagação de trinca onde é calculada o K_{Ic} ; 2 – final da propagação estável de trinca, onde é calculada o K_{Ipb} ; e 3 – propagação instável de trinca. (c) Tenacidade ao início de propagação de trinca (K_{Ic}) e no pico de tensão (K_{Ipb}) obtidos com amostras entalhadas. (d-f) Secções transversais da amostra entalhada de refratário bio-inspirado contendo borato de alumínio com diferentes tamanhos de trinca durante o experimento de flexão em 3 pontos. (g-i) Mecanismos de tenacificação na microescala: (g) *bridging*, (h) *crack branching* e (i) deflexão [101].

Espera-se que a composição local heterogênea e o módulo elástico observados nos corpos de prova de NLR-TL influenciem as propriedades mecânicas macroscópicas dessas cerâmicas bio-inspiradas. De fato, a resistência à flexão da composição de NLR-TL aumentou por um fator de 2,3 quando comparada ao material de referência NLR [Figura 75 (a)]. Para explicar esse aumento de resistência mecânica, as tenacidades das composições foram medidas usando o teste com amostras entalhadas na borda (Single Edge Notch Beam - SENB). As curvas obtidas nos testes com as amostras SENB [Figura 75 (b)] podem ser divididas em três regiões diferentes: elástico linear (até o ponto 1), propagação estável de trinca (entre os pontos 1 e 2) e propagação instável de trinca (entre os pontos 2 e 3). A tenacidade à fratura ao início da propagação de trinca, K_{Ic} , pode ser medida a partir da carga no ponto 1, onde a curva de carga *versus* deslocamento começa a se desviar da linearidade. A tenacidade à fratura também pode ser medida na carga de pico, ponto 2 da Figura 75 (b). Este valor de tenacidade é usado aqui como um *proxy* para quantificar a resistência do material ao início de propagação de trinca. Como nenhuma suposição é necessária para calcular esse valor, ela representa a estimativa da tenacidade à fratura durante a propagação da trinca.

A maior resistência mecânica à flexão da NLR-TL, em comparação com a NLR, também é acompanhada por uma elevação dos valores K_{IC} e K_{Ipb} [Figura 75 (c)], que são respectivamente 1,7 e 1,6 vezes superior para a composição NLR-TL quando comparada para a amostra de referência NLR [111,75]. O aumento de K_{IC} e resistência mecânica sem diminuir o valor da tenacidade à fratura no pico de carga (K_{Ipb}) é bastante notável, uma vez que demonstra a capacidade do material NLR-TL não só para prevenir a iniciação de propagação da trinca, mas também para resistir aos danos. A associação de alta resistência e tenacidade à fratura é um fator decisivo para a seleção de materiais estruturais [8]. Esses resultados podem ser explicados por vários fatores. Primeiro, o efeito da sinterização promovida pela presença de uma interfase líquida em altas temperaturas provavelmente resulta em uma maior força de ligação entre as plaquetas [vide Figura 75 (g)]. Segundo, a sinterização via fase líquida também reduziu o número de falhas contidas na microestrutura, como refletido na maior densidade das amostras NLR-TL. Finalmente, os diferentes coeficientes de expansão térmica ($8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) entre a interfase de borato e as plaquetas de alumina podem ter levado a tensões residuais que aumentam a resistência do material dificultando o início e a propagação de trinca [112]. Comportamento semelhante foi previsto e observado para cerâmicas laminadas tenazes [45, 112].

Para obter mais *insights* sobre a tenacidade à fratura da NLR-TL, a análise óptica *in situ* da seção transversal das amostras SENB também foi realizada durante os testes mecânicos. Na região entre os pontos 1 e 2, os refratários bio-inspirados apresentam propagação estável com o desenvolvimento de duas trincas simétricas em relação ao entalhe [Figura 75 (e)]. Vários mecanismos de tenacificação podem ser observados na propagação da trinca, principalmente deflexão, *bridging* e *branching*, conforme indicado nas Figuras 75 (g) e (h). Quando a carga atinge o valor máximo no ponto 2 [Figura 75 (b)], uma trinca instável se propaga de uma das duas anteriores [Figura 75 (f)] e sua interação posterior com a microestrutura resulta novamente em deflexão nas plaquetas interface, como mostrado na Figura 75 (i). Atuando em conjunto, esses múltiplos

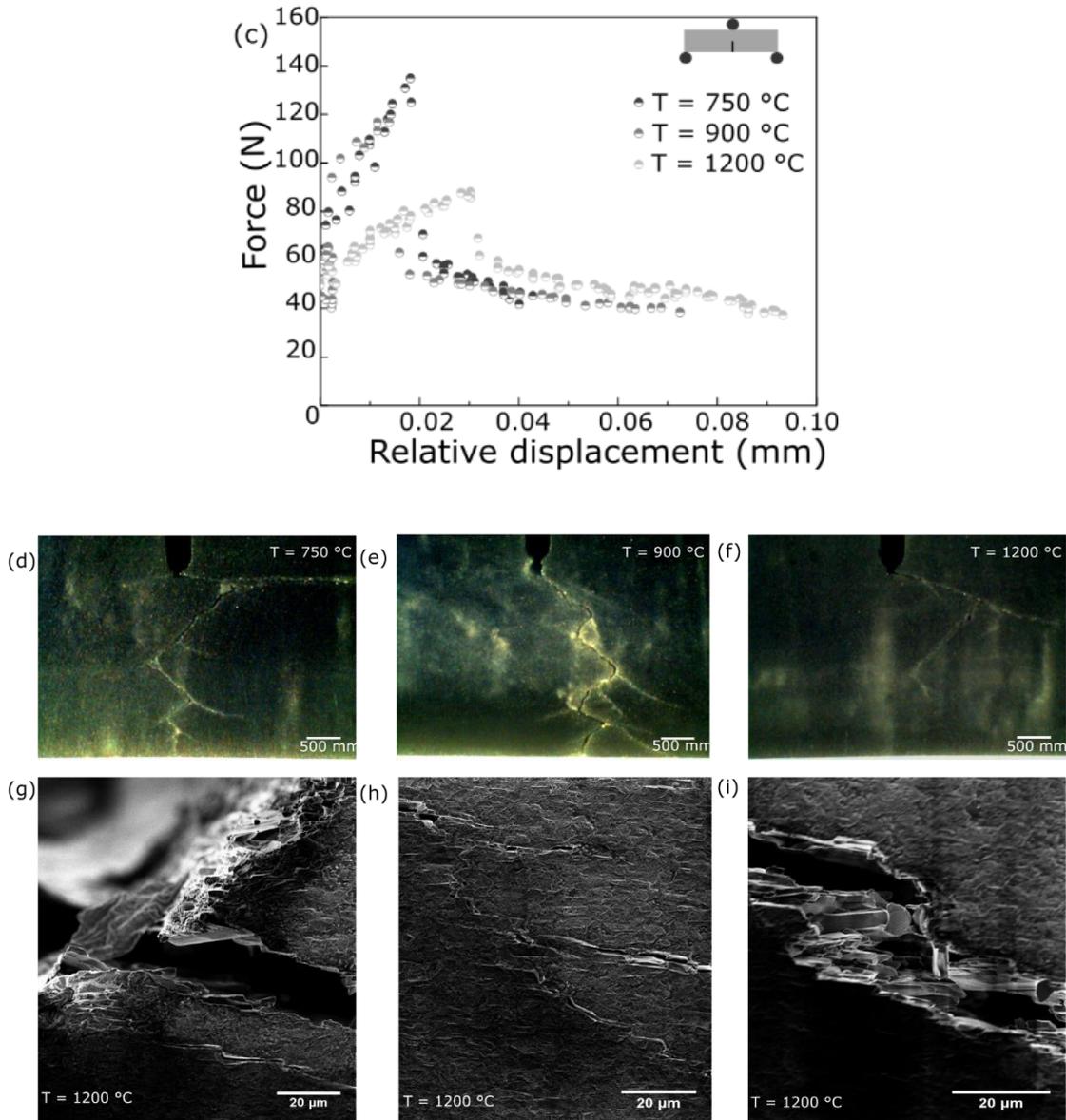


Figura 76 – Propriedades macro mecânicas dos refratários bio-inspirados com e sem interfase de borato de alumínio em alta temperatura: (a) resistência mecânica e (b) tenacidade a fratura no pico de tensão (K_{Ipb}). (c) Curvas de força *versus* deslocamento das amostras entalhadas testadas em diferentes temperaturas. (d-f) Secção transversal da amostra entalhada do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio após a fratura em diferentes temperaturas. (g-i) Início de propagação de trinca e mecanismos de tenacificação na microescala das amostras de refratário bio-

inspirado com interfase de borato de alumínio: (h) *crack branching* e *bridging*, e (i) deflexão de trinca. Adaptado de [101].

Espera-se que a excelente resistência mecânica e à resistência a propagação de trincas dos refratários bio-inspirados estejam presentes também em temperaturas elevadas, devido à natureza refratária do borato de alumínio formado durante a sinterização. Isto foi confirmado por testes de flexão em três pontos realizados entre 700 e 1200 °C, que mostram que as amostras de NLR-TL apresentam sua resistência mecânica mais alta do que a composição de referência, contendo apenas alumina, em temperaturas acima de 700 °C.

Apesar da presença da fase cristalina borato, a resistência mecânica e a tenacidade dos materiais NLR-TL caem significativamente entre 25 e 750 °C. Tal comportamento esta em acordo com a hipótese de que as tensões residuais resultantes do desajuste nos coeficientes de expansão térmica entre as fases cristalinas ,alumina e borato de alumínio, desempenham um papel importante no aumento das propriedades mecânicas do material à temperatura ambiente.

As propriedades mecânicas das cerâmicas com estrutura inspirada na madrepérola contendo a interfase borato (NLR-TL) também se destacam quando comparadas a outras cerâmicas à base de alumina relatadas anteriormente. A Figura 76 (a) apresenta a resistência à flexão dos refratários do tipo com estrutura baseada na madrepérola e de outras cerâmicas e compósitos cerâmicos selecionados em função da temperatura [48,65,113]. O NLR-TL é o material mais resistente para toda a faixa de temperatura avaliada. À medida que a temperatura de teste aumenta, a resistência de quase todos os materiais diminui significativamente. A única exceção é o CMC (*Ceramic Matrix Composite*) reforçada 2D compreendendo fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e matriz de Al_2O_3 , cuja resistência à temperatura ambiente já é três vezes menor que a da NRL-TL [114]. A tendência para os valores de K_{Ipb} é idêntica à observada para a resistência à flexão [Figura 76 (b)]. Além disso, a forma das curvas de carga *versus* deslocamento obtidas para as amostras SENB testadas a 750, 900 e

1200 °C [Figura 76 (c)] e as respectivas fractografias [Figura 76 (d) - (i)], indicam que os refratários bio-inspirados apresentam propagação estável de trinca também em altas temperaturas. Adicionalmente, o padrão de trinca das amostras testadas em alta temperatura é semelhante ao observado à temperatura ambiente, incluindo a deflexão da trinca, *bridging* e a ramificação (*branching*) como principais mecanismos de tenacificação.

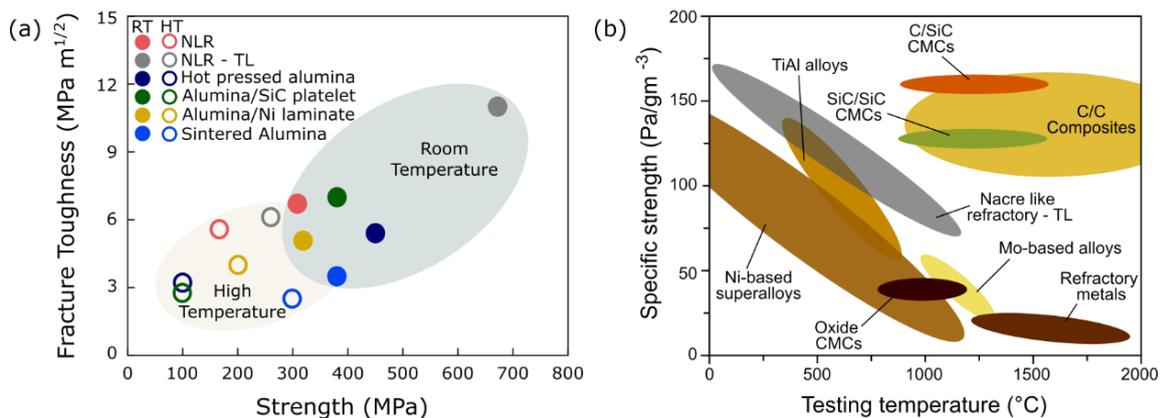


Figura 77 – (a) Tenacidade a fratura considerando o pico de tensão (K_{Ipb}) como função da resistência mecânica para diferentes compósitos de alumina a temperatura ambiente e a 1200 °C. (b) Resistência mecânica específica como função da temperatura de testes para diferentes metais e compósitos cerâmicos [101].

As propriedades mecânicas do refratário bio-inspirado proposto estão no limite superior de materiais à base de alumina típicas de alta temperatura e devem, portanto, ser competitivas com outras classes de materiais em uma ampla faixa de temperatura. Os refratários bio-inspirados são particularmente atraentes como materiais óxidos estruturais que combinam alta resistência específica, maior tenacidade e falha não catastrófica entre temperatura ambiente e 1200 °C. Para sustentar esta afirmação, são comparadas na Figura 77 (a) a tenacidade à fratura (K_{Ipb}) e a resistência à flexão dos refratários bio-inspirados com os de diferentes materiais estruturais à base de alumina. O NLR-TL apresenta melhor desempenho do que os outros compósitos em termos de

resistência e tenacidade a fratura considerando a carga de pico (25-1200 °C). Tomando a análise em um contexto mais amplo, a Figura 77 (b) compara a resistência específica da composição de NLR-TL com outros materiais estruturais metálicos e cerâmicos. Acima da faixa de temperatura testada, os NLR-TL apresentaram valores mais altos de resistência específica do que todas as ligas metálicas e as CMCs baseadas em óxidos. Embora o refratário bio-inspirados seja inferior em desempenho quando em comparação com os compósitos à base de carbono (em temperaturas acima de 1000 °C), as propriedades mecânicas da NLR-TL as tornam uma escolha adequada em aplicações envolvendo temperaturas intermediárias (25 - 1000 °C) e ambientes oxidativos.

6.3.2 Influência da interface no desempenho mecânico dos refratários bio-inspirados

6.3.2.1 Tenacificação dos refratários bio-inspirados

O aumento nos valores das propriedades mecânicas devido a adição da interface borato de alumínio pode ser claramente observada no gráfico de barras na Figura 78 (a). A resistência mecânica apresenta um aumento de 2.17 vezes enquanto que a tenacidade ao início de propagação de trinca (K_{Ic}) é 70 % superior (barras preenchidas). Segundo Griffith, o aumento na resistência mecânica, comparando ambos materiais, poderia ser explicada com base na existência de defeitos críticos de menores dimensões quando processado via fase líquida transiente [45]. Tal hipótese estaria em concordância com a pequena diferença nos valores de densidade (3.86 g/cm³ para a composição apenas com alumina, NLR, e 3.88 g/cm³ para a composição contendo também a fase borato de alumínio, NLR-TL) observada entre as duas composições [101].

Entretanto, como pode-se verificar nas micrografias da secção de corte transversal (polida via *broad ion beam*) relativo ao alinhamento magnético das

plaquetas de alumina funcionalizadas e obtidas por microscopia eletrônica de varredura (modo “in-lens” com uma aceleração de elétrons de cerca de 3 kV o que permite aferir a topografia da amostra), a distribuição e tamanho dos defeitos, neste caso poros, em ambas composições é relativamente próxima na microescala, o que contradiz a possível hipótese de menores defeitos críticos na composição processada com líquido transiente. Adicionalmente, levando-se em consideração as quantidades dos constituintes utilizados no processamento para a síntese das composições e a quantidade de fases que se é esperado para ambos, vê-se que os valores das porosidades aparentes diferem em 2 pontos percentuais dos valores teóricos respectivos, o que concorda com a análise das micrografias da Figura 78. Portanto, o aumento da resistência mecânica estaria associado ao superior K_{IC} .

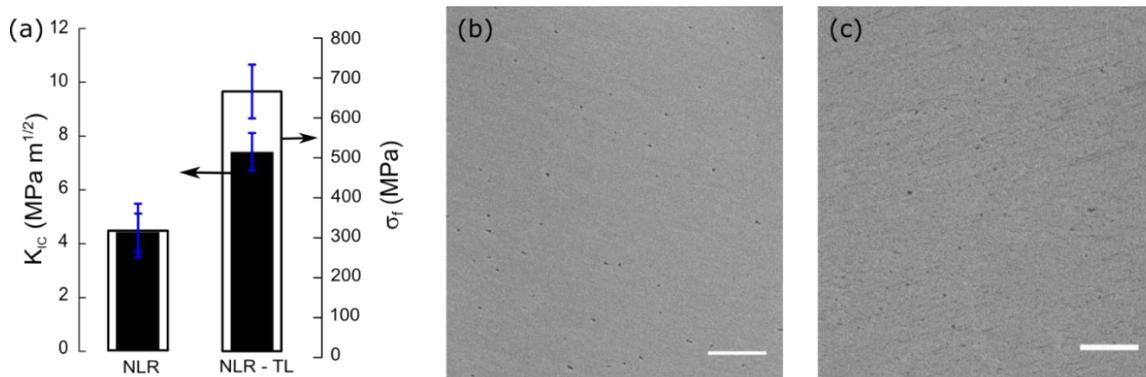


Figura 78 – Resistência mecânica (barra vazia) e tenacidade a fratura (barra preenchida) dos refratários bio-inspirados. (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos refratários bio inspirados (b) sem interfase de borato de alumínio e (c) com interfase (escala de magnificação de 20 μ m) [115].

Desta forma, foram levantadas duas hipóteses para explicar os possíveis mecanismos responsáveis por este aumento nos valores das propriedades mecânicas: a existência de tensões compressivas devido a diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a interfase e a matriz,

e/ou um aumento da adesão (força de ligação) entre as plaquetas de alumina e a interfase de borato de alumínio [101]. Possivelmente ambos mecanismos atuam simultaneamente tornando-se difícil estimar a contribuição de cada um. Além disso, a avaliação da atuação destes no material é complexa visto que a aferição direta não é possível. Assim faz-se necessário estimar a influência destes mecanismos de forma indireta, ou seja, aferindo outras propriedades dos materiais que são afetadas pela presença destes, como o espectro de difração de raios X com refinamento de Rietveld, no caso das tensões residuais, e análise micromecânica, no caso da adesão das plaquetas de alumina à interfase de borato de alumínio.

Diversas técnicas e metodologias experimentais foram propostas ao longo das últimas décadas para avaliar as tensões residuais em diferentes direções de sollicitação nos materiais, porém ainda não existe o consenso de qual a melhor [116-118]. Tais técnicas se baseiam na correlação existente entre os deslocamentos dos picos de difração de raios X obtidos experimentalmente e as propriedades mecânicas dos monocristais das diferentes fases presentes no material. Usualmente, tais métodos consideram poucos picos de difração em sua análise tornando o preparo da amostra e o cuidado experimental imprescindíveis para uma boa avaliação [116-118]. Neste cenário, o refinamento de Rietveld seria a técnica mais adequada para este fim, além deste considerar todo o difratograma e não apenas parte dele [119,120]. Nesta metodologia, os dados experimentais são aproximados por funções dependentes dos parâmetros estruturais das distintas fases cristalinas presentes no material e do experimento, sendo necessário o uso de fichas cristalográfica das diferentes fases encontradas e parâmetros do *setup* experimental (comprimento de onda e velocidade de varredura). Assim, com estes dados como *input*, o método realiza uma regressão não linear aproximando o espectro de difração teórico com o experimental.

Durante a regressão, podem ser estimados as micro deformações isotrópicas presentes no material, as quais causam o deslocamento dos ângulos dos picos de difração [116 -120]. O sentido de tais deslocamentos, para ângulos

maiores ou menores, está relacionado com o estado de tensão de uma determinada fase cristalina a qual se baseia na mudança da distância interplanar devido a deformação elástica [116 -120]. Quando em tração a distância entre planos atômicos relativos a uma determinada direção em um monocristal aumentará, o que segundo a lei de Bragg levará a uma diminuição no valor do ângulo de difração [116 -120]. Já quando em compressão, esta distância diminui resultando em um aumento no valor do ângulo de difração [116 -120]. Assim, como as tensões térmicas residuais provocam deformações elásticas nos grãos das diferentes fases cristalinas, estas podem ser avaliadas a partir do refinamento de Rietveld para ambas as composições.

A Figura 79 (a) apresenta os difratogramas de raios X dos refratários bio-inspirados enquanto a (b) destaca os valores de micro deformações obtidas destes mesmos difratogramas. Pode-se observar em (a) que a composição processada com o líquido transiente apresentou a fase borato de alumínio como esperado. Além disso, para esta mesma composição foi obtido o valor estimado da micro deformação presente no material, indicando a presença de tensões residuais (Fig. 80b). Como as diferentes fases cristalinas presentes no refratário bio-inspirado processado com sinterização via fase líquida transiente apresentam distintos coeficientes de expansão térmica ($8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) [65,66], as tensões residuais aferidas são o resultado do *mismatch* dos coeficientes de expansão térmica. Além disso, os picos de difração da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontram-se deslocados para ângulos superiores o que indica que esta fase cristalina se encontra em um estado de tração enquanto a fase $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ está sob compressão.

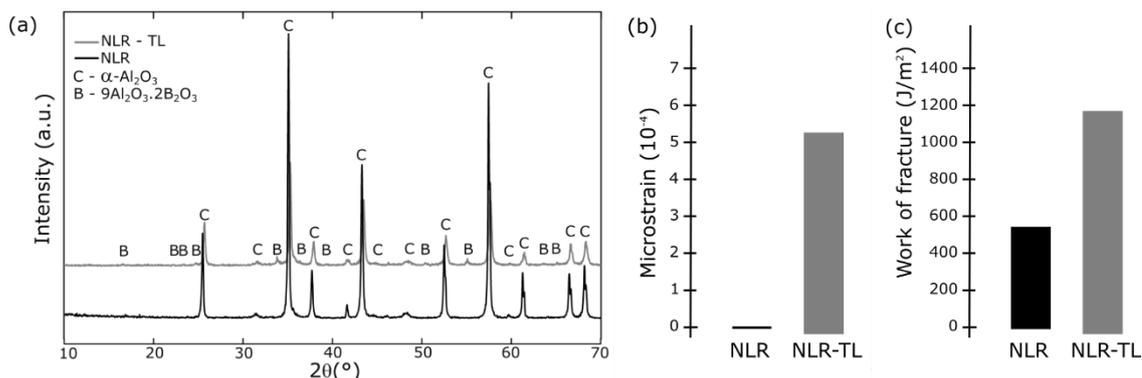


Figura 79 – (a) Difratoograma de raios X dos refratários bio-inspirados de amostras na forma de pó, (b) microdeformação calculada a partir da análise de Rietveld e (c) trabalho de fratura obtido a partir da curva de força versus deslocamento para as amostras entalhadas [115].

A existência das tensões térmicas em valores superiores para a composição com a interfase de borato de alumínio está de acordo com a hipótese levantada sobre o comportamento dos refratários bio-inspirados, onde essas podem ter um impacto significativo nas propriedades mecânicas destes materiais [101]. Segundo Lube *et al*, em laminados cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, as tensões térmicas residuais podem elevar a resistência mecânica e o “work of fracture” (WOF) destes compósitos, além de modificar o formato da curva de resistência ao crescimento de trincas [112, 121-129]. Apesar deste indicativo, apenas esta análise não é suficiente para assegurar que o estado de tensão do material é o principal responsável pela melhoria de todas as propriedades mecânicas avaliadas visto que ambas composições apresentaram padrões de propagação de trincas e mecanismos de tenacificação similares [101], enquanto que os valores de WOF são bastante distintos, como pode ser visto na Figura 79 (c) onde a composição contendo boro apresentou valores 2.3 vezes superiores.

Apesar das tensões térmicas poderem alterar os valores de K_{Ic} dos materiais [Figura 78 (a)], o tamanho de grão de cada fase cristalina presente, os valores das tensões residuais além da modulação espacial destas, ou seja, o padrão de aparecimento de cada fase na microestrutura, afetam diretamente o

quanto estas alteraram os valores de tenacidade aparente aferidos experimentalmente [130]. Segundo Cuttler *et al* [130] quando os valores de tamanho da trinca são muito maiores que a modulação espacial da distribuição de tensão na microestrutura do material, o valor de K_{IC} depende apenas da posição da ponta da trinca, a qual pode estar em uma região que está sob tração ou compressão. Levando-se em consideração as características microestruturais dos refratários bio-inspirados (espessura média das plaquetas de alumina após a sinterização, 1000 nm, e 100 nm da fase borato de alumínio) e a existência das tensões térmicas para o caso da composição contendo a fase borato de alumínio (Figura 78 [a]), a mudança nos valores de K_{IC} seria pequena ($< 1.0 \text{ MPam}^{1/2}$) de acordo com o trabalho de Cuttler *et al* [130].

Assim, a hipótese da adesão mais forte entre as plaquetas de alumina e interfase de borato de alumínio é aparentemente a principal responsável pelo aumento das propriedades mecânicas destes materiais. Porém, para avaliar este mecanismo, faz-se necessária a análise micromecânica em diferentes escalas da microestrutura destes materiais.

As cerâmicas bio-inspirados apresentam estrutura altamente hierarquizada com organização em diferenças escalas [50], constituída de grãos de diversos tamanhos e geometria, o que possibilita a presença de defeitos com distintas dimensões. As plaquetas de alumina utilizadas são monocristais contendo uma pequena quantidade de poros em sua estrutura, uma alta razão de aspecto ($l/d \sim 20$, onde d é a espessura da plaqueta e l o seu comprimento) e geometria altamente irregular [101]. Assim, o perfeito empacotamento destas é praticamente impossível, resultando em uma maior probabilidade de fratura ao longo do plano basal destes monocristais [101]. Tais características microestruturais também são encontradas em casos onde a fração de partículas com alta razão de aspecto dos precursores não é alta ($< 30 \%$) como pode ser observado no trabalho de Pavlack *et al* [131,132] que utilizou a técnica “template grain growth” (TGG) para obter estruturas “brick and mortar” organizadas em diferentes escalas. Tais defeitos podem impactar diretamente nos valores das microdurezas de ambos materiais, o que poderia inviabilizar qualquer conclusão sobre o efeito do aumento da adesão entre os constituintes dos refratários bio-

inspirados [133,134]. Desta forma, uma prévia análise da distribuição, localização e geometria destes na microestrutura dos materiais é necessária para determinar em quais escalas os resultados dos ensaios micro mecânicos não são afetados por sua presença.

A Figura 80 (a) e (b) apresentam a estrutura dos refratários bio-inspirados, com e sem a interfase de borato de alumínio, após o tratamento digital que as transformou em imagens binárias. Os traços pretos na imagem representam os defeitos presentes na microestrutura, os quais correspondem em torno de 2,6 % da fração superficial da imagem, enquanto que a parte branca corresponde ao material refratário. Conforme visto anteriormente, as diferenças entre as densidades aparentes e os valores teóricos esperados é próximo a 2 pontos percentuais o que é similar as do valor da fração superficial da imagem ocupada pelos defeitos. Assim, a diferença entre estes valores pode estar relacionada tanto aos ajustes das transformações aplicadas nas imagens como a presença de fases residuais indesejadas, como NaF e Fe (vide referência [101]), que também são contabilizadas como defeitos na análise digital de imagens.

Os defeitos apresentam certa razão de aspecto, o que está diretamente relacionado ao formato das plaquetas de alumina utilizadas na síntese dos materiais e a dificuldade de se obter um empacotamento ótimo na microestrutura. Além disso, pode-se observar que ambas as composições apresentam semelhantes padrões bidimensionais de distribuição de defeitos na microestrutura dos materiais. Para melhor entender tais padrões, foram realizadas análises da “Fast Fourier Transform” (FFT) da Figura 80 (a). A análise por FFT permite visualizar a frequência de distribuição de características geométricas, presentes na imagem, e determinar a ocorrência de padrões bidimensionais de distribuição espacial dessas [135]. As imagens da Figura 80 (c), (d) e (e) apresentam os espectros de frequência de distribuição de defeitos de seções com distintas áreas da imagem da Figura 80 (a). Cada pixel claro na imagem da FFT corresponde a uma determinada frequência de ocorrência de alguma característica da imagem. A existência de linhas claras, verticais e horizontais, presentes nas imagens mostra que existe uma dominância de

padrões regulares nestas duas direções, ou seja, padrões espaciais regulares de distribuição de defeitos na vertical e horizontal [136]. Enquanto as linhas horizontais correspondem ao padrão de defeitos observados na direção vertical da imagem na Figura 80 (a), as linhas verticais correspondem ao padrão observado na horizontal. Pode-se observar nas Figuras 80 (c), (d) e (e) que independente da escala, a densidade de linhas horizontais é muito maior que as verticais, ou seja, a regularidade na distribuição espacial de defeitos na vertical independe da escala enquanto que na horizontal apresenta uma dependência. Tal característica indica uma maior probabilidade de se encontrar um defeito traçando-se uma linha perpendicular à orientação das plaquetas de alumina, ou seja, na vertical da imagem na Figura 80 (a) do que na mesma orientação destas. Tal comportamento se deve ao fato de que o comprimento médio das plaquetas de alumina utilizadas ser de $8 \pm 4 \mu\text{m}$ enquanto que sua espessura é de $0.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$.

A Figura 80 (f) apresenta o perfil de intensidade de pixel da superfície, obtido por análise digital de imagem, ao longo de linhas verticais e horizontais com diferentes comprimentos na Figura 80 (a). Os picos presentes no gráfico mostram a localização dos defeitos ao longo da linha analisada. Foram realizadas análises em várias escalas de forma que apenas algumas (230, 100, 50, 20 e $6 \mu\text{m}$) foram utilizadas para ilustrar a relação entre a probabilidade de se encontrar um defeito ao longo do alinhamento magnético das plaquetas de alumina e perpendicularmente a estes. Pode-se observar que para todas as escalas o número de defeitos encontrados na linha vertical (preta) é muito maior que na horizontal (vermelha), o que está em acordo com os resultados obtidos a partir da análise das transformadas de Fourier.

A análise das distintas secções da Figura 80 (a) (Figuras 80 (c), (d) e (e)) mostrou que a probabilidade de se encontrar um defeito ao longo da direção de alinhamento das plaquetas de alumina, ou seja, na horizontal, diminui chegando ao seu mínimo para a escala próxima de $6 \mu\text{m}$, uma vez que esta foi a menor secção analisada. Portanto, para uma determinada secção da microestrutura com área de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, a probabilidade de se encontrar defeitos ao longo do plano basal (o plano cristalino que compõem a superfície de maior extensão das

plaquetas de alumina [101]) das plaquetas é muito maior. Assim, tais análises em função da área da secção da microestrutura indicam que secções com áreas de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ não podem ser representativas da microestrutura do material pois a regularidade de distribuição espacial de defeitos não é a mesma que para áreas superiores.

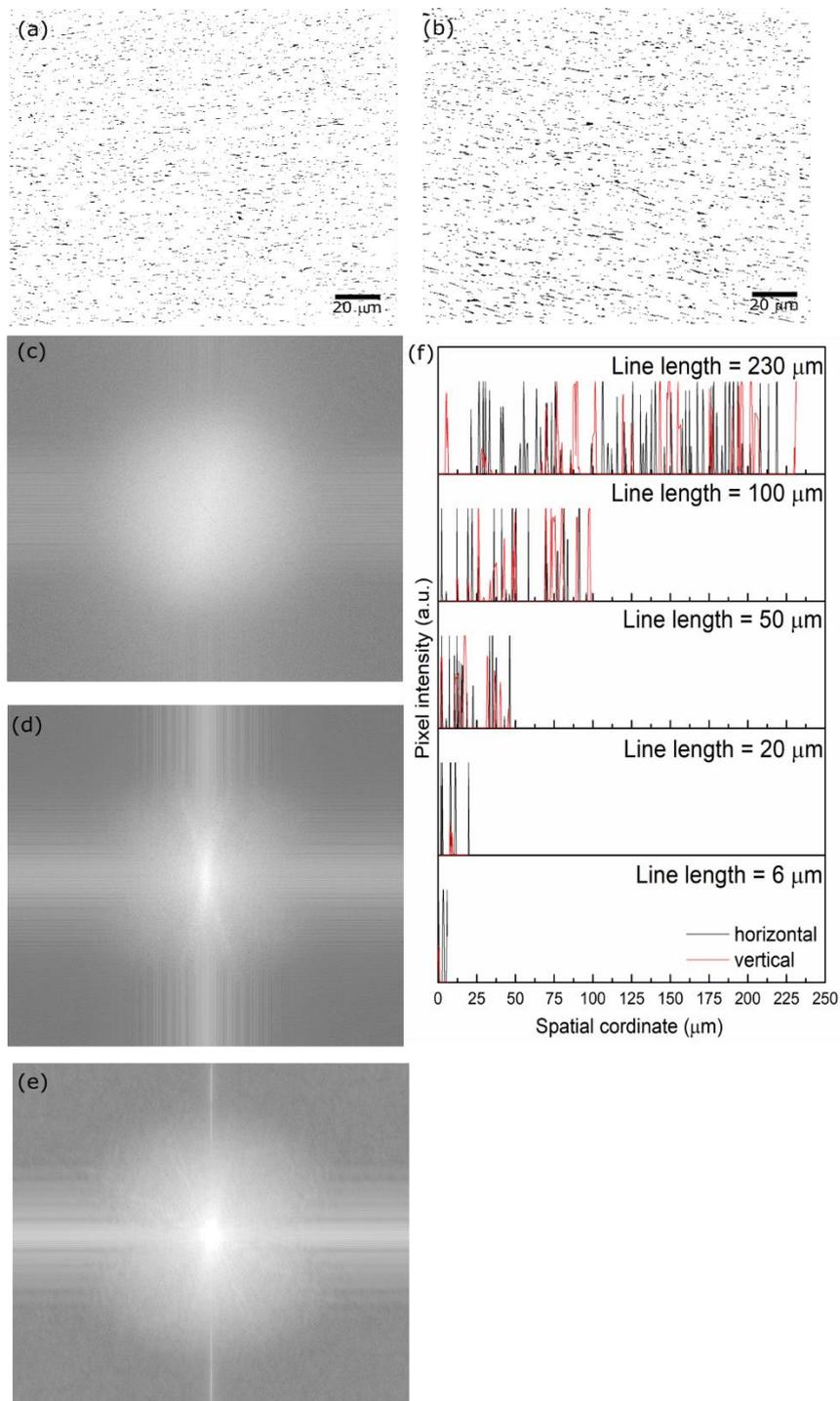


Figura 80 – Imagens binárias da microestrutura dos refratários bio-inspirados (a) sem e (b) com interfase de borato de alumínio. Transformada rápida de Fourier das imagens binárias obtidas em regiões quadradas com diferentes tamanhos de aresta: (c) 230 μm , (d) 21 μm e (e) 6,7 μm . (f) Perfil de intensidade de pixel ao longo de linhas

verticais e horizontais com diferentes comprimentos na imagem apresentada na Figura 80 (a) [115].

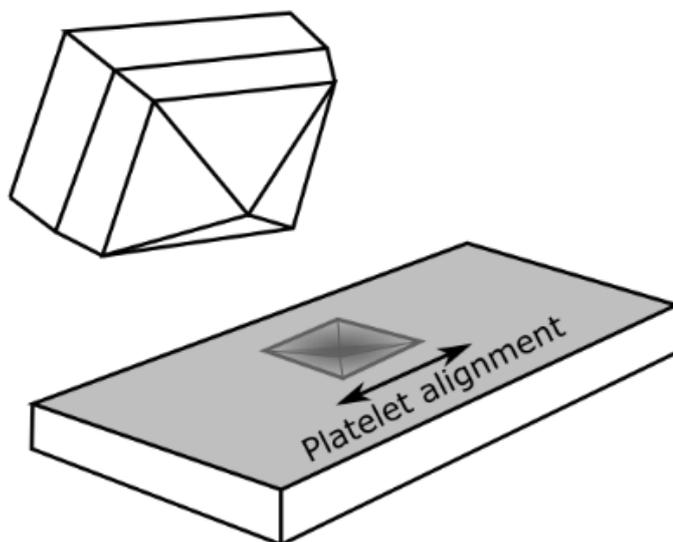
Para determinar a área mínima que possa ser classificada como volume elementar representativo (VER), as características microestruturais, ou seja, os descritores da microestrutura devem ser mantidos em diferentes escalas [89]. Os resultados apresentados na Figura 80 (c), (d) e (e) sugerem que o VER do material pode ser representado por uma secção de no mínimo 20 micra de aresta, uma vez que as características microestruturais, ou seja, descritores da microestrutura de um volume elementar representativo deve ser igual a de qualquer volume maior que este. Adicionalmente, a análise Figura 80 (f), a qual leva em consideração mais escalas da microestrutura que as apresentadas nas Figuras 80 (c), (d) e (e), concorda com os resultados obtidos na análise for FFT. Apesar desta concordância, a determinação exata do comprimento mínimo de aresta da secção quadrada de área que represente a microestrutura necessita de um maior refinamento o que exigiria a análise digital de imagens com arestas variando de 1 μm em toda a faixa de possibilidades, o que implicaria em um custo computacional enorme. Entretanto, a combinação direta destes resultados com a análise micromecânica em diferentes escalas pode melhorar a resolução da determinação do tamanho do volume elementar representativo.

Foram realizados ensaios de micro indentação Vickers em diferentes escalas da microestrutura dos refratários bio-inspirados mantendo-se a orientação do indentador em relação ao alinhamento das plaquetas de alumina, como mostrado na imagem ilustrativa na Figura 81 (a). A Figura 81 (b) apresenta os valores de dureza mensurados utilizando diferentes valores de carga. Pode-se observar pouca variação nos resultados obtidos para as cargas de 1000 e 500 g para ambas composições. Nota-se, com a redução na área indentada, os valores de dureza apresentam uma maior dispersão o que está associado a não homogeneidade da área testada devido à presença de defeitos. Para menores cargas de indentação os valores de dureza são superiores visto que: 1) nesta

escala a dureza obtida estará diretamente relacionada a uma das fases cristalina apenas (no caso os monocristais de alumina a qual está presente em quantidade de aproximadamente ~ 95%) e 2) que existe uma dependência dos valores de dureza obtidos com cargas pequenas relacionada a recuperação elástica do material, o que resulta em um erro na aferição da área indentada elevando assim o valor da dureza [137-147]. Tal comportamento dos resultados possui boa correlação com os obtidos na análise digital de imagens pois as áreas indentadas com 1000 e 500 g estão dentro da faixa de valores que representa um VER próximo a $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

O material processado com a fase líquida transiente a base de boro apresentou valores superiores de dureza para toda a faixa de carga de indentação considerada. Tais resultados mostram que este apresenta uma maior resistência ao dano local em microescala. Como a microestrutura do material é altamente anisotrópica, a orientação do indentador terá grande influência no dano gerado, bem como nos valores de dureza calculados. Sendo a geometria do indentador em formato de pirâmide, durante o experimento tensões de tração e compressão são desenvolvidas em diferentes regiões do material [148,149,137]. Nas regiões próximas as arestas do indentador, tensões de tração são impostas no material enquanto que na ponta deste, tensões de compressão são induzidas [148,149,137]. Tais distribuições de tensão podem ser diretamente observadas no trabalho de Cagliero *et al* que utilizou simulações computacionais baseadas no método dos elementos finitos para estimá-las em uma liga de TiAl durante a indentação [148]. Adicionalmente, Schmidt *et al*, por meio da microscopia de força atômica e Raman, determinaram o estado de tensão nas regiões próximas a uma indentação em um *wafer* de silício [137]. Os resultados experimentais obtidos pelos autores corroboram os de Cagliero *et al*. Desta forma, ao variar a orientação do indentador com a microestrutura, as tensões aplicadas estarão localizadas em regiões distintas. Assim, foram realizados ensaios adicionais de dureza variando a orientação do indentador relativo ao alinhamento das plaquetas de alumina presentes na microestrutura dos materiais.

(a)



(b)

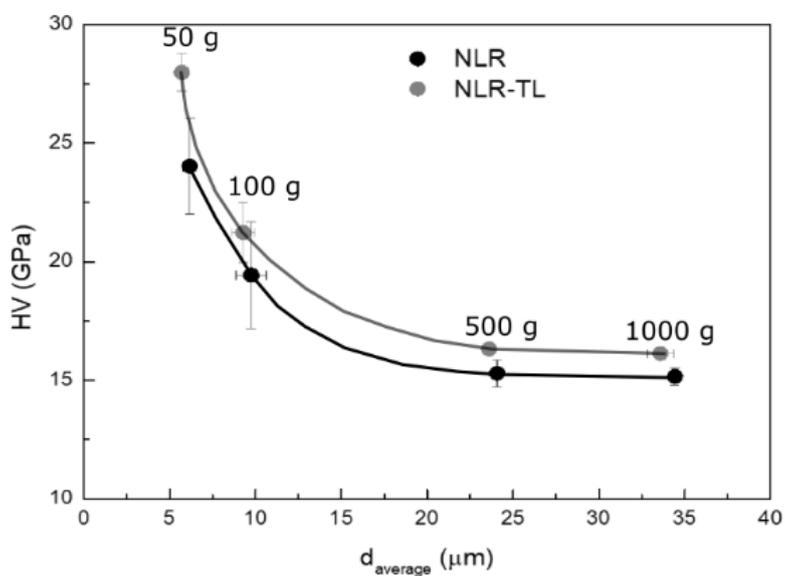


Figura 81 – (a) Imagem ilustrativa do experimento de microdureza levando em consideração detalhes relativos ao alinhamento das plaquetas de alumina. (b) Microdureza Vickers para diferentes cargas e profundidades em função da diagonal média de impressão. As cargas utilizadas nos experimentos acima foram 1000, 500, 100 e 50

g da direita para a esquerda, respectivamente. O indentador utilizados foi orientado paralelamente ao alinhamento magnético das plaquetas de alumina [115].

A Figura 82 (a) apresenta os valores de dureza dos refratário bio-inspirados ensaiados com a carga de 500 g e orientação de 0°. Delaminações foram observadas entre as plaquetas de alumina para composição sem borato de alumínio para orientação de 0°, enquanto que para a processada com fase líquida transiente estas não ocorrem. As Figuras 82 (b) e (c) apresentam micrografias das regiões onde se verifica indentações com carga de 500 g e orientação de 0° dos refratários bio-inspirados sem e com a fase borato de alumínio, respectivamente. Os *insets* das Figuras 82 (b) e (c) mostram a ampliação da região delimitada pelos respectivos retângulos de aresta branca de cada imagem onde pode se observar os diferentes detalhes das regiões que foram ensaiadas.

Adicionalmente, comparando ambas micrografias, Figuras 82 (b) e (c), os valores das diagonais das indentações são ligeiramente distintos para a composição processada com fase líquida transiente ($d_1 = 22.4 \pm 0.8$ e $d_2 = 22.7 \pm 0.2$) enquanto que para aquela sem a fase borato de alumínio ($d_1 = 23.5 \pm 0.7$ e $d_2 = 26.0 \pm 0.6$), a diferença entre os valores são muito superiores. Esta diferença de resposta à indentação entre os materiais considerados está diretamente relacionada a uma maior adesão entre as plaquetas de alumina e a interfase promovida pela sinterização via fase líquida transiente. Por esta ser mais fraca para a composição que não contém boro em sua composição, as tensões de tração impostas na direção perpendicular à orientação das plaquetas de alumina foram suficientes para que ocorresse a delaminação. Já para aquela contendo borato de alumínio a adesão entre a interfase e as plaquetas de alumina é resistente o suficiente de forma que a microestrutura suportou a solicitação mecânica imposta.

Devido a geometria do indentador utilizado nos ensaios, ao variar a sua orientação a resposta da microestrutura à indentação será distinta. Para os

casos de 0 e 90° de orientação haverá o desenvolvimento de tensões de tração perpendicular à orientação das plaquetas de alumina como ao longo destas, enquanto que para as outras elas estarão alinhadas com a orientação do indentador. A Figura 82 (e) apresenta os valores de dureza obtidos variando-se a orientação do indentador como ilustrado na Figura 82 (d) pelas linhas brancas sólida e tracejada, as quais representam a orientação da aresta do indentador e do alinhamento das plaquetas de alumina, respectivamente. O ângulo de orientação do indentador na Figura 82 (d) é de 45°.

A anisotropia das propriedades mecânicas dos refratários bio-inspirados está diretamente relacionada a organização dos seus constituintes em sua microestrutura. Assim, quando a orientação do indentador é de 45 ° com relação ao alinhamento das plaquetas de alumina, os valores de tração aplicados na direção perpendicular ao alinhamento destas serão os menores. Para a composição que não contem boro, os resultados de micro dureza na Figura 82 (e) mostram uma tendência que pode ser aproximada por uma gaussiana cuja média é para 45°.

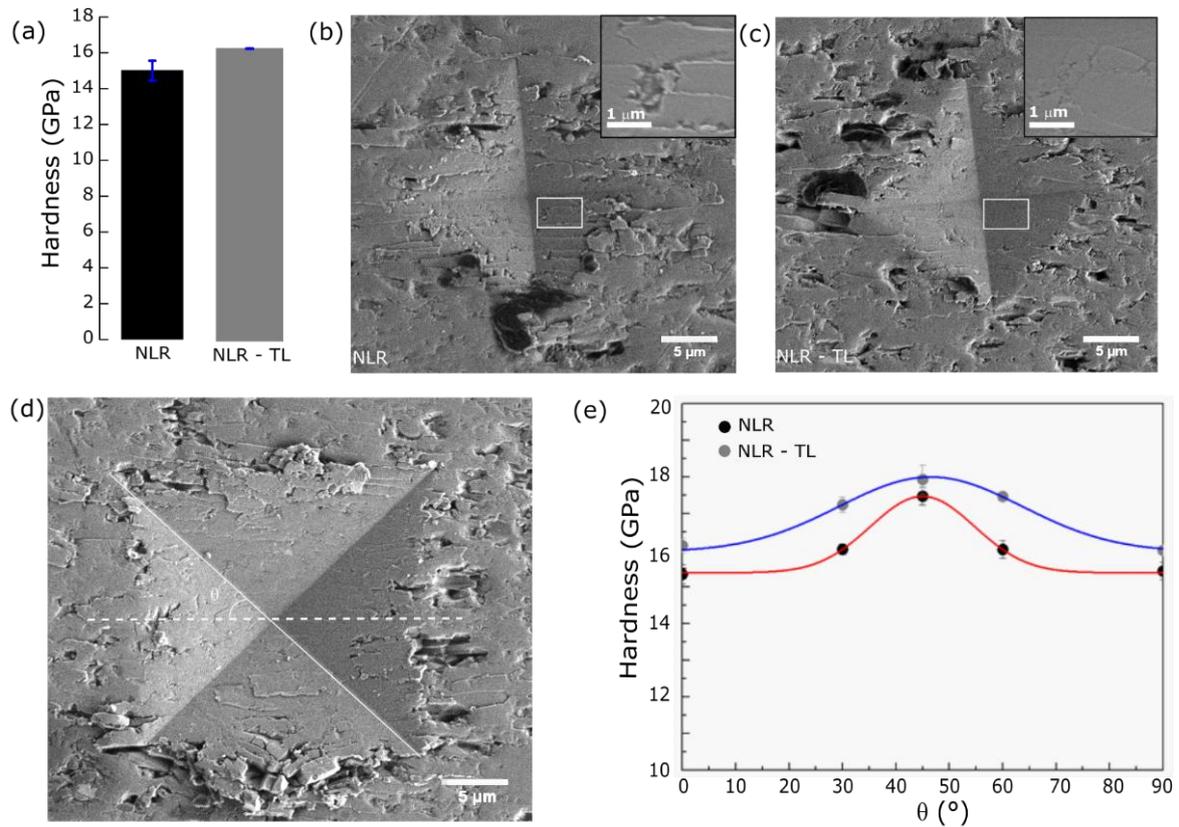


Figura 82 – Influencia da interfase na resistência ao dano local e anisotropia estrutural: (a) comparativo dos valores de microdureza dos refratários bio-inspirados medidos com carga aplicada de 500 g e respectivas imagens da indentação obtidas por microscópio eletrônico de varredura dos materiais (b) sem interfase e (c) com interfase de borato de alumínio. (d) Indentação na microestrutura do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio orientado em um ângulo próximo a 45° com o alinhamento das plaquetas de alumina e (e) anisotropia local ao dano em função do ângulo de orientação da indentação relativo ao alinhamento das plaquetas de alumina [115].

Os resultados de micro dureza obtidos em diferentes escalas comprovam o aumento na força de ligação entre os distintos constituintes dos refratários bio-inspirados, devido a adição de boro na composição destes. Sendo assim, uma

maior adesão entre as plaquetas de alumina conseguiria provocar o aumento efetivo no valor de K_{IC} e, conseqüentemente, sobre a resistência mecânica, como visto nos ensaios macro mecânicos [Figura 78 (a)], enquanto que as tensões térmicas residuais teriam pequena influência na tenacidade (aumento de no máximo $1.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ nos valores de K_{IC} [139]).

6.3.2.2 Estabilidade térmica dos refratários bio-inspirados

A Figura 83 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de dilatométrica ótica dos refratários bio-inspirados avaliando-se as dimensões perpendicularmente [Figura 83 (a)] e paralelamente [Figura 83 (b)] à direção de alinhamento das plaquetas de alumina.

Ambas composições apresentaram histerese de dilatação térmica na direção perpendicular ao alinhamento magnético das plaquetas de alumina [Figura 83 (a)], comportamento semelhante à de compósitos de matriz cerâmica com reforço uni e bidimensional [147,150-155]. Além disso, a composição que não contém fases com boro apresentou uma expansão residual após o ensaio, indicando o possível surgimento de micro trincas ou delaminações entre as plaquetas de alumina. Tal comportamento também é observado em compósitos de matriz cerâmicas e estão diretamente relacionados a força de ligação entre a matriz cerâmica e as fibras orientadas [147,150-155]. Nestes materiais, o aumento da força de ligação entre as fibras cerâmicas e matriz eleva os valores das propriedades mecânicas destes e sua estabilidade térmica, ou seja, a probabilidade de surgimento de defeitos devido às tensões térmicas quando em aquecimento/resfriamento [147,150-155]. Já na direção paralela ao alinhamento magnético, Figura 83 (b), ambas composições apresentaram perfis de expansão térmicas similares à monocristais de alumina na direção cristalográfica “a” tendo como coeficiente linear de expansão térmica médio o valor de $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Devido a organização dos constituintes na microestrutura dos refratários bio-inspirados,

o número de interfaces entre estes é muito menor na direção do alinhamento magnético que perpendicularmente a este.

Como visto em publicações anteriores dos presentes autores [101], o alinhamento das plaquetas monocristalinas de alumina segue na direção cristalográfica “a” o que justifica os valores encontrados. Portanto, a força de ligação entre as plaquetas de alumina e a matriz é a principal responsável pela melhoria nas propriedades mecânicas destes materiais mostrando que a engenharia de superfície entre as diferentes fases revela-se como o principal caminho para o desenvolvimento de refratários com alto desempenho mecânico.

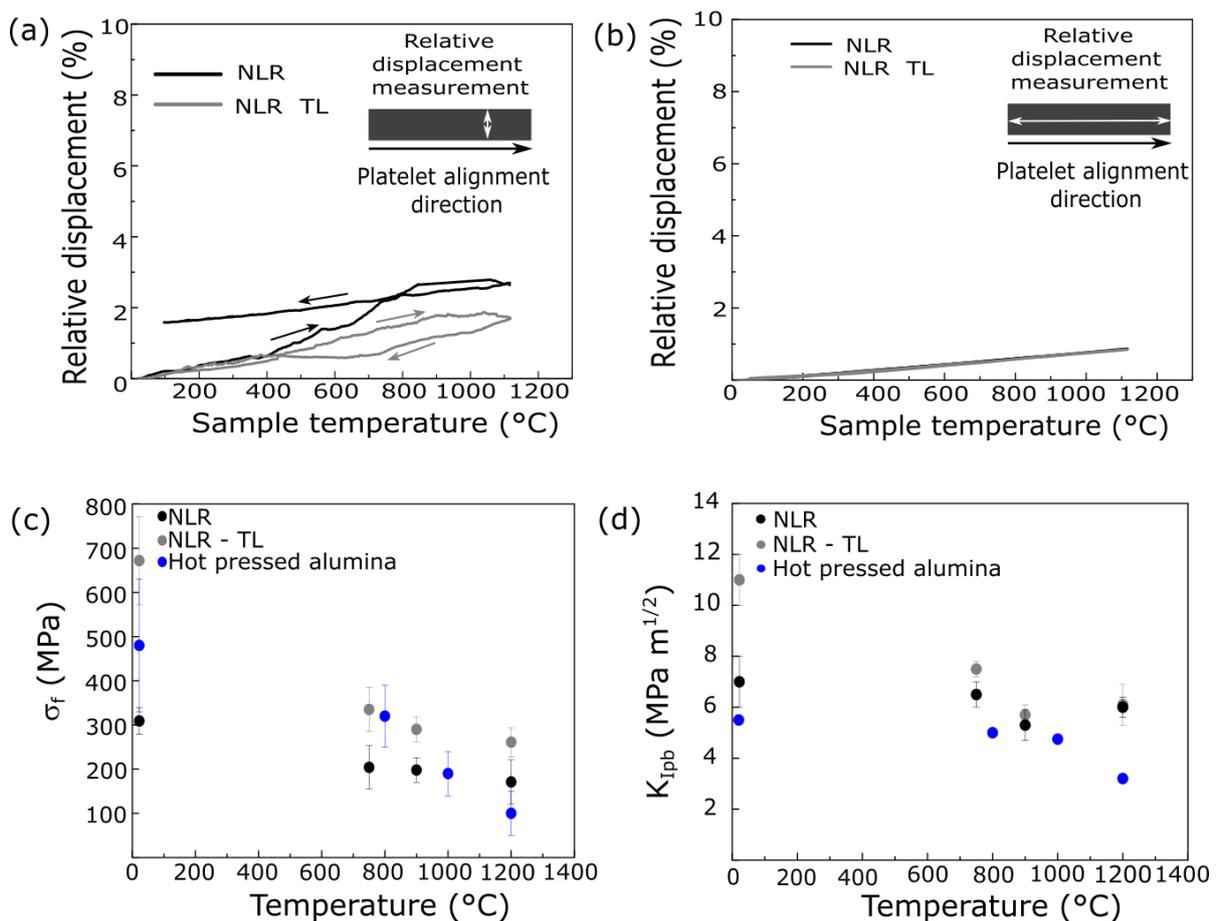


Figura 83 –Medidas de dilatomia dos refratários bio-inspirados em direções (a) perpendicular e (b) paralela ao alinhamento magnético das plaquetas de alumina. (c) Resistencia mecânica e (d) tenacidade a

fratura (K_{Ipb}) como função da temperatura de materiais baseados na alumina [115].

Os refratários bio-inspirados foram engenheirados para serem também utilizados em temperaturas acima de 1000 °C [101]. Apesar das propriedades mecânicas, resistência mecânica e K_{Ipb} (tenacidade a fratura calculadas considerando-se o pico de carga aplicada na amostra - ASTM C1421), apresentarem uma redução com a elevação da temperatura, como mostrado nos gráficos da Figura 83 (c) e (d) [101], respectivamente, a queda nos valores da composição NLR-TL são inferiores às da composição NLR.

Usualmente, os valores das propriedades mecânicas dos materiais policristalinos densos sem fase vítrea reduzem cerca de 1 % a cada 100 °C de elevação de temperatura até o valor de 60 % da temperatura de fusão [45]. No caso do refratário bio inspirado contendo boro verifica-se uma queda mais pronunciada nos valores de resistência mecânica enquanto que os valores de K_{Ipb} segue uma queda mais suave, [Figuras 83 (a) e (b)], respectivamente. Em alta temperatura, a força de adesão diminui, mas a deflexão da ponta da trinca continua, indicado pela menor redução do K_{Ipb} e pela manutenção dos mecanismos de tenacificação identificados nas amostras após os ensaios em baixa e alta temperatura, vide referência [101].

6.3.3 Desenvolvimento de uma nova metodologia de cálculo de curva R para os refratários bio-inspirados

Para obter as tensões na ponta de uma trinca ligeiramente defletida em um plano 2D, é considerada uma trinca inicial de comprimento a_0 e o comprimento defletido c orientado à θ graus em relação a orientação da trinca inicial, como mostrado na imagem ilustrativa da Figura 84 [156].

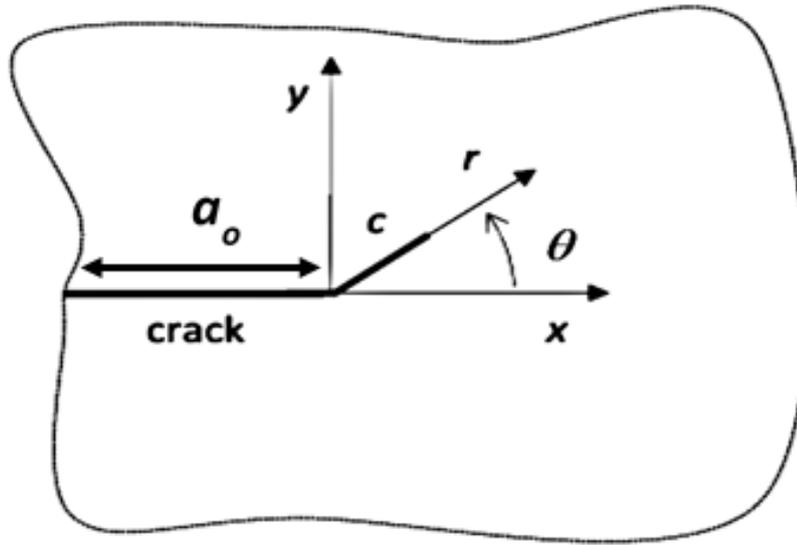


Figura 84 – Imagem ilustrativa de uma trinca superficial de comprimento a_o , ângulo θ de torção e comprimento c da trinca defletida.

Por meio da formulação de Williams via mecânica da fratura, pode-se obter a tensão na ponta da trinca defletida truncando a série de Williams no terceiro componente, como indicado pela Equação 23 [156-169]. Nesta formulação, presume-se que o material esteja sob solicitação mista de cargas (tração e cisalhamento), portanto, o fator de intensificação de tensão global (calculado para o caso quando c é nulo) para os modos I e II estão presentes.

$$\sigma_{\theta\theta}(r, \theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{\theta\theta}^I(\theta) + \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} f_{\theta\theta}^{II}(\theta) + T \sin^2 \theta \quad (23)$$

onde K_I é o fator de intensificação de tensão global para o carregamento em modo I, K_{II} para a modalidade II, T é a denominada tensão T ou T-stress, θ é o ângulo de torção, r é a distância até a ponta da trinca e $f_{\theta\theta}^i(\theta)$ ($i = I, II$) são os

fatores que depende da geometria da amostra. O terceiro componente da Equação 23, o T-stress, é uma tensão constante na direção x , ver Figura 84, cuja existência no material é devida à presença da trinca em si. Este componente tem um impacto significativo sobre a tensão na ponta de trinca e também na previsão do caminho de propagação [159,160]. De fato, a necessidade de sua consideração nos cálculos bem como o significado físico são baseados nas diferenças encontradas entre as previsões teóricas e os resultados experimentais da tenacidade a fratura de materiais sob condições de carregamento misto [159].

A Equação 22 pode ser reescrita para calcular os fatores de intensificação de tensão locais na ponta da trinca torcida como uma combinação linear dos fatores de intensificação de tensão globais aplicados, conforme indicado nas Equações 24 e 25 [159,161].

$$K_I^k(c, \theta) = \beta_{11}(\theta)K_I + \beta_{12}(\theta)K_{II} + \beta_1(\theta)T\sqrt{c} \quad (24)$$

$$K_{II}^k(c, \theta) = \beta_{21}(\theta)K_I + \beta_{22}(\theta)K_{II} + \beta_2(\theta)T\sqrt{c} \quad (25)$$

Quando sob uma solicitação mecânica em flexão em 3 pontos, apenas o modo I é aplicado indicando que os termos que contêm o fator de intensificação global de tensão K_{II} nas Equações 24 e 25 desaparecerão. Assim, as Equações 24 e 25 terão a forma final indicada nas Equações 26 e 27.

$$K_I^k(c, \theta) = \beta_{11}(\theta)K_I + \beta_1(\theta)T\sqrt{c} \quad (26)$$

$$K_{II}^k(c, \theta) = \beta_{21}(\theta)K_I + \beta_2(\theta)T\sqrt{c} \quad (27)$$

Os coeficientes das Equações 26 e 27 podem ser obtidos na literatura em publicações anteriores [163,164]. A avaliação do *T-stress* para a configuração de carregamento em flexão em 3 pontos pôde ser obtida do trabalho de Fett [162]. O autor utilizou a técnica matemática das funções de Green para calcular o T-stress considerando as características geométricas da amostra, como mostrado na Figura 85.

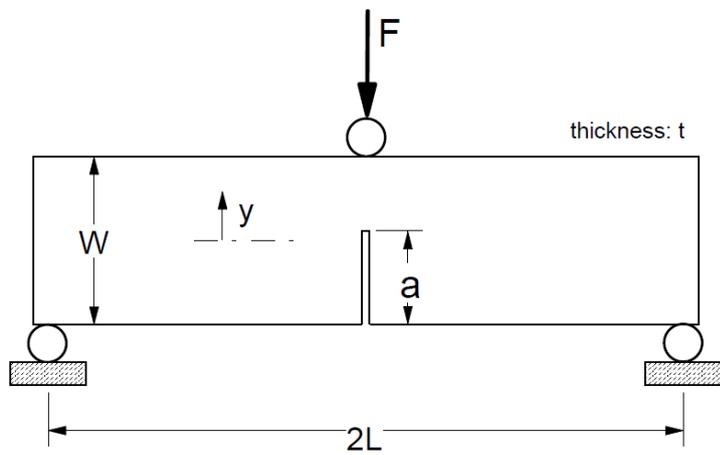


Figura 85 – Imagem ilustrativa de um teste de flexão em 3 pontos com as considerações geométricas do espécime ensaiado [162].

A Tabela 10 apresenta o valor reduzido do T-stress calculado para várias combinações de comprimento (L), comprimento do entalhe ou trinca (a) e largura (W).

Tabela 10 – T-stress para uma barra com entalhe superficial em flexão em 3 pontos [163].

$\alpha = a/W$	L/W=10	5	4	3	2.5	2
0	-0.526	-0.526	-0.526	-0.526	-0.526	-0.526
0.1	-0.29	-0.289	-0.287	-0.285	-0.283	-0.281
0.2	-0.146	-0.142	-0.140	-0.137	-0.134	-0.130
0.3	-0.038	-0.037	-0.037	-0.036	-0.035	-0.034
0.4	0.042	0.041	0.040	0.038	0.037	0.035
0.5	0.096	0.092	0.090	0.087	0.085	0.082
0.6	0.129	0.125	0.123	0.120	0.117	0.113
0.7	0.147	0.144	0.142	0.139	0.137	0.133
0.8	0.147	0.145	0.142	0.139	0.136	0.133
0.9	0.134	0.132	0.131	0.129	0.127	0.125
1	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113

onde o σ^* pode ser calculado a partir da Equação 28.

$$\sigma^* = \frac{3PL}{W^2t} \quad (28)$$

6.3.3.1 Curvas de resistência ao crescimento de trinca

A determinação da condição de crescimento de trinca, considerando que esta seja defletida, deve ser obtida por meio do uso de um critério de falha. Se analisarmos apenas uma trinca, o critério de propagação de Griffith [156,45] pode ser utilizado. Se devido à solicitação mecânica a tensão na ponta da trinca alcançar o valor da resistência mecânica ou de escoamento do material, a trinca crescerá por um comprimento Δ como indicado na Equação 29. Assim, o excedente da energia elástica armazenada no material será convertida em área superficial desconsiderando-se outros processos de transformação de energia, como sonora e térmica.

$$\int_0^{\Delta} \sigma_{\theta\theta}(r, \theta) dr \geq \sigma_u \Delta \quad (29)$$

Em termos de energia, a Equação 29 pode ser reescrita como

$$\int_0^{\Delta} G(c, \theta) dc \geq G_c \Delta \quad (30)$$

onde $G(c, \theta)$ é a energia elástica armazenada e G_c é um valor crítico para a propagação. A Equação 30 pode ser colocada em uma forma reduzida como função dos fatores de intensificação de tensão local na ponta de trinca defletida, resultando na Equação 31

$$\int_0^{\Delta} [(K_I^k(c, \theta))^2 + (K_{II}^k(c, \theta))^2] dc \geq K_{Ic}^2 \Delta \quad (31)$$

onde a K_{Ic} é o fator de intensificação de tensão para o início de propagação da trinca no material. No caso de uma trinca bifurcada, o critério indicado na Equação 30 deve ser cumprido em cada extremidade.

Considerando o desenvolvimento teórico acima, este pode ser utilizado em combinação com o princípio da superposição de efeitos para múltiplas trincas de forma a avaliar as curvas de resistência ao crescimento de trincas de materiais apresentando “forked cracks”, ou seja, trincas bifurcadas [164]. Entretanto, deve se tomar cuidado sobre a aplicabilidade do método apenas para os casos onde as pontas das diferentes trincas não afetem as distribuições de tensões das outras [164].

6.3.3.2 Cálculo do trabalho na propagação de trinca

A aferição do trabalho realizado na propagação da trinca ou o “work of fracture (WOF)” pode ser calculado a partir dos dados experimentais da curva de força *versus* deslocamento de uma determinada amostra submetida a um ensaio para medir a tenacidade a fratura (vide secção 5.4.9). A partir desta curva, realiza-se a integral por meio do software comercial Origin lab para se obter a área embaixo da curva a qual é relacionada a energia elástica liberada durante o processo de fratura. Com este dado, obtém-se o WOF pela razão entre o valor obtido pela integral e a área trincada projetada (superior e inferior) no plano que contém o entalhe no material. Este valor de área é obtido a partir da análise digital de imagem da evolução das trincas no material durante o ensaio. Como os refratários bio-inspirados apresentam regimes de propagação de trinca estáveis e instáveis, o WOF é calculado apenas até o valor máximo de tensão a partir do qual ocorre a propagação instável de trinca por um determinado período. A Figura 86 apresenta uma imagem ilustrativa de como se obter o WOF além de detalhes do cálculo da área trincada.

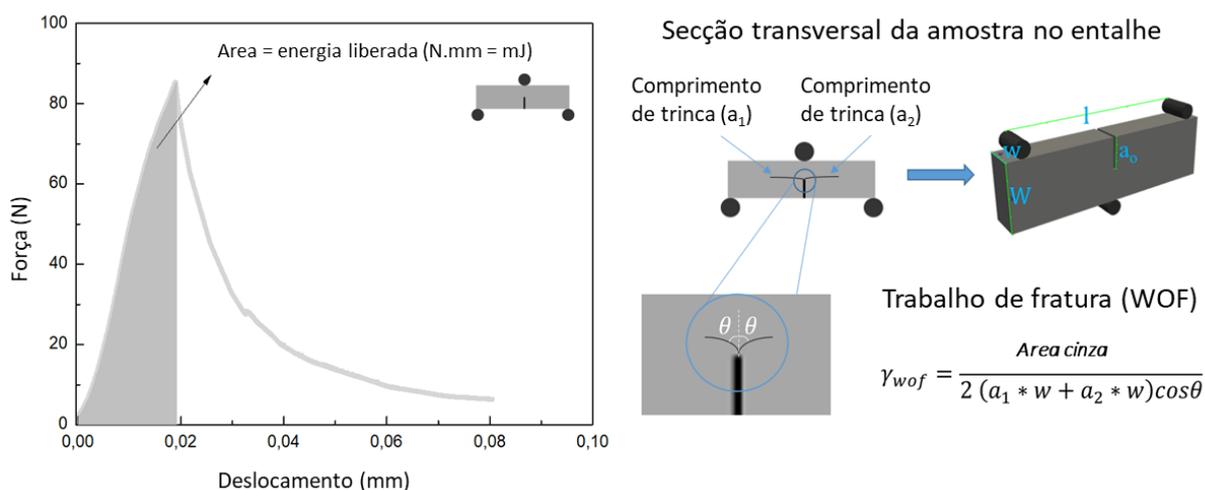


Figura 86 – Imagem ilustrativa do procedimento de cálculo do trabalho na fratura.

6.3.3.3 Metodologia para avaliação de curvas de resistência a propagação de trincas

O procedimento para a determinação da curva R proposto neste trabalho é baseado em 7 etapas. Em primeiro lugar, os dados de carga e deslocamento obtidos a partir da caracterização mecânica são relacionados a partir de cada quadro do vídeo da propagação da trinca gravado. Em segundo lugar, o K_I global aplicado à amostra é calculado de acordo com a ASTM E1820-06, como indicado na Equação 32 [111].

$$K_I = f\left(\frac{a_0}{W}\right) \left[\frac{P_i S}{h W^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (32)$$

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3 \left(\frac{a_0}{W}\right)^{1/2} \left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) \left(2.15 - 3.93 \left(\frac{a_0}{W}\right) + 2.7 \left(\frac{a_0}{W}\right)^2 \right) \right]}{\left[2 \left(1 + 2 \frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{3/2} \right]} \quad (33)$$

onde a_0 é o comprimento do entalhe, W é a espessura da amostra, h é sua largura, P é a carga aplicada e S o comprimento entre apoios do setup experimental.

Em terceiro lugar, o comprimento e o ângulo das trincas são medidos a cada quadro do vídeo com o uso do software *opensource* de Fiji, como mostrado esquematicamente na Figura 87 [165]. A partir deste momento, cada trinca é nomeada como a “direita” ou a “esquerda” relativo à sua posição com respeito ao entalhe.

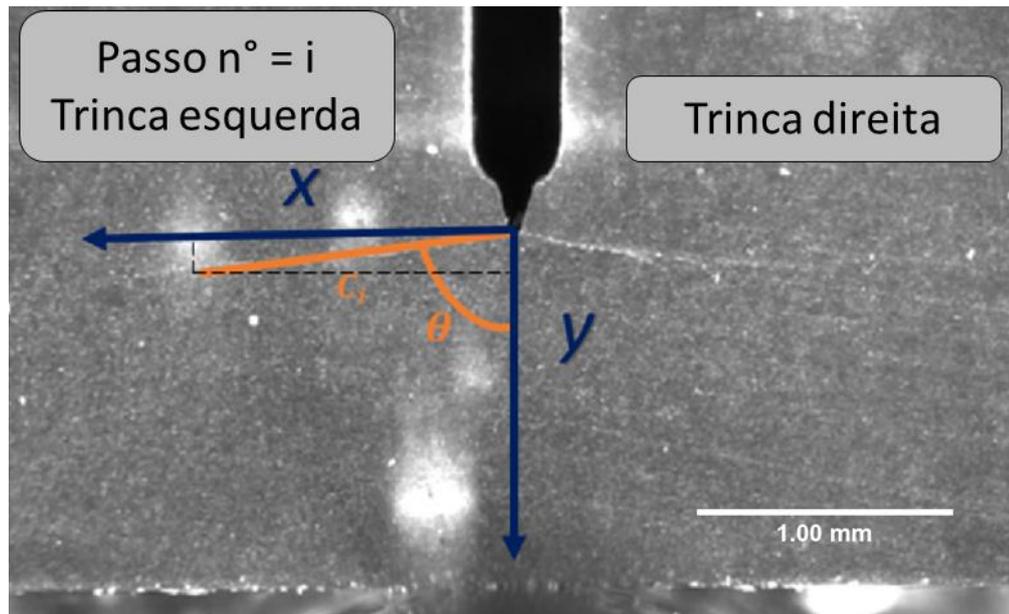


Figura 87 – Procedimento para avaliação do tamanho de trinca em um frame específico do vídeo durante a propagação de trinca.

Com esses dados como entrada, o fator de intensificação de tensão local na ponta das trincas defletidas é calculado pelas Equações 26 e 27, onde os valores de *T-stress* são obtidos por meio da Equação 34.

$$T = (0.082) \frac{3FL}{W^2t} \quad (34)$$

onde *F* é a carga aplicada, *L* é o comprimento da amostra, *W* é a largura da amostra e *t* sua espessura. Uma vez calculado o fator de intensificação de tensão para cada ponta da trinca, seu valor efetivo é obtido por meio das Equações 35 e 36.

$$K_{efleft}^2 = (K_I^k)^2 + (K_{II}^k)^2 \quad (35)$$

$$K_{efright}^2 = (K_I^k)^2 + (K_{II}^k)^2 \quad (36)$$

Dos fatores efetivos de intensificação de tensão de cada trinca defletida é possível avaliar a taxa instantânea da liberação de energia superficial de cada uma por meio da Equação 37.

(37)

Finalmente, a taxa de liberação de energia global pode ser obtida adicionando a taxa de liberação de energia de cada trinca como apresentado na Equação 38.

$$G_{total} = G_{left} + G_{right} = \frac{(K_{ef})^2 \cdot (1 - \nu)^2}{E} \quad (38)$$

6.3.3.4 Avaliação numérica da Integral J via método dos elementos finitos

Para avaliar a precisão dos valores obtidos pela metodologia proposta, um estudo comparativo de seus resultados com os obtidos pela avaliação da integral J, Equação 39, foi realizada com o uso do software comercial COMSOL 5.3, o qual se baseia no método dos elementos finitos (Finite Element Method – FEM) [166].

$$J = \int_{\Gamma} W dy - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \quad (39)$$

Cada quadro de interesse dos vídeos dos testes de tenacidade aos quais as amostras foram submetidas, foram transformados em imagens binárias de forma a gerar malhas 2D não estruturadas com elementos de Lagrange

quadráticos de forma triangular. A carga aplicada nas amostras durante o ensaio foi considerada com uma carga pontual no modelo de elementos finitos, como pode ser visto na Figura 88. Adicionalmente, condições de contorno de deslocamento foram aplicadas em dois nós da malha sendo que em um deles permitiu-se movimentos apenas na direção x enquanto no outro em nenhuma direção. Ambas condições de contorno de deslocamento permitem rotação.

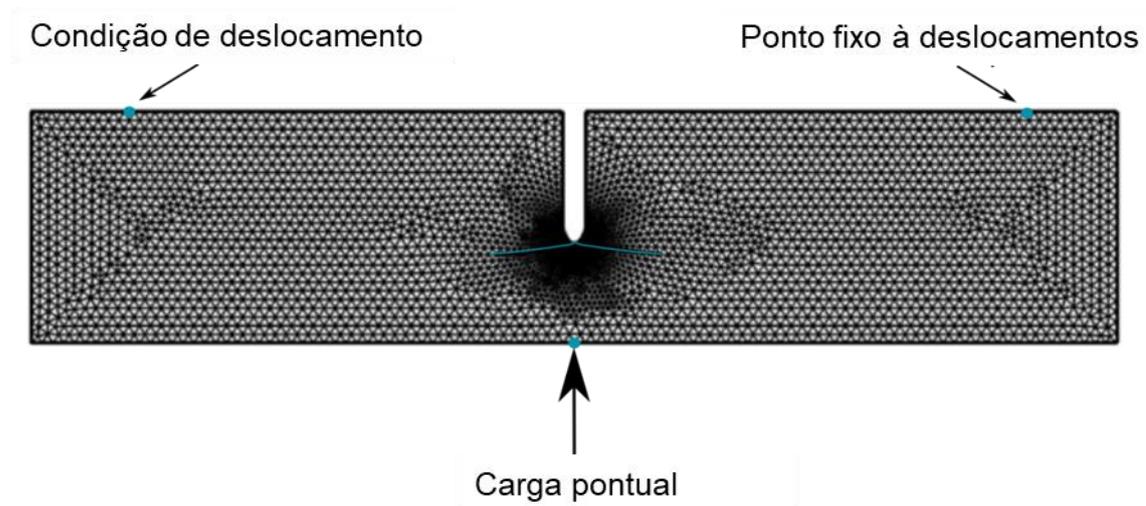


Figura 88 – Detalhes da geometria, malha e condições de contorno utilizadas nas simulações via método dos elementos finitos realizadas para o cálculo de curva R dos refratários bio-inspirados.

Para cada quadro de interesse do vídeo que foi desenvolvido um modelo baseado no método dos elementos finitos, a integral J foi avaliada em no mínimo 3 diferentes curvas de forma a garantir que os valores obtidos não são influenciados pela “*process zone*” onde o denominada “*small scale yielding*” pode ocorrer levando a valores mais altos de taxa de liberação de energia e superestimando as propriedades mecânicas do material [166]. As propriedades dos materiais utilizadas para a alimentação do modelo são apresentadas na Tabela 11.

6.3.3.5 Validação da metodologia proposta

A metodologia numérica vem sendo amplamente explorada para simular a mecânica da fratura de materiais sob diferentes condições de carregamento. Como Meggiolaro *et al* [168] menciona, a solução analítica para os fatores de intensificação de tensão da “forked cracks”, sob carregamento estacionário, são difíceis de avaliar devido à complexidade matemática e o número de hipóteses requeridas. Além disso, os autores propuseram o uso extensivo de métodos numéricos baseados nos elementos e volumes finitos de forma a calcular a integral J ao redor da ponta das trincas e encontrar os fatores de intensificação de tensão nestas. Nesta metodologia proposta pelos autores, qualquer influência que uma trinca possa exercer no campo de tensões da outra é computada.

Para avaliar as curvas de resistência ao crescimento de trincas dos refratários bio-inspirados, faz-se necessário obter os dados necessários para alimentar os modelos numéricos. A Tabela 11 traz todos os parâmetros requeridos para o cálculo das curvas R tanto pela nova metodologia proposta quanto que pelo modelo baseado em FEM. Vale ressaltar, que o módulo de Young foi obtido a partir das curvas de tensão versus deformação de cada material, como descrito em Materiais e Métodos.

Tabela 11 – Módulo de Young (E), comprimento do entalhe (a_0), razão entre comprimento do entalhes e espessura da amostra (a_0/W), ângulo de torção das trincas relativo ao plano de tensão principal (θ), ângulo entre as trincas torcidas ($\alpha = 2\theta$) e coeficiente de Poisson (ν) dos refratários bio-inspirados.

Composição	E(GPa)	a_0 (mm)	a_0/W	θ (°)	α (°)	ν
NLR	166,00	1,20	0,41	86,00	166,00	0,26
NLR-TL	302,00	1,80	0,59	86,00	166,00	0,26

A Figura 89 apresenta o histograma contendo a taxa instantânea de liberação de energia obtida por ambas metodologias, o modelo baseado em elementos finitos e a nova metodologia proposta. Estes valores foram calculados para o último quadro da região de propagação estável da trinca nas medidas de tenacidade a fratura.

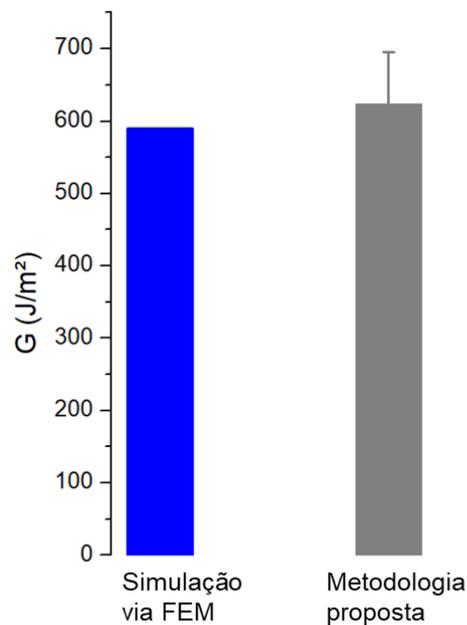


Figura 89 – Taxa de liberação de energia do refratário bio-inspirado com interfase de borato de alumínio calculada pela simulação numérica baseada no método dos elementos finitos por meio da integral J e pela metodologia proposta. Os valores foram calculados para o último quadro dos vídeos antes do início da propagação instável de trinca.

Como pode ser visto na Figura 89, existe uma boa concordância entre os resultados obtidos por ambas metodologias, o que valida todas as considerações teóricas realizadas no desenvolvimento do presente método para a avaliação das curvas de resistência ao crescimento de trincas para os materiais bio-inspirados. Para este caso, como as pontas das trincas da “forked crack” estão longe uma da outra, a influência de uma dessas no campo de tensão da outra ponta é irrisória. Para os casos onde o comportamento de fratura do material leva a uma interação entre as pontas das diferentes trincas, a diferença entre os resultados obtidos por ambas metodologias deveria ser superior.

6.3.3.6 Curvas de resistência ao crescimento de trincas para os refratários bio-inspirados

Neste ponto da presente tese, vale salientar algumas questões relativas à avaliação das curvas de crescimento de trincas para os refratários bio-inspirados. O módulo de elasticidade dos materiais bio-inspirados desenvolvidos é muito maior que do material que compõem o aparato experimental utilizado para os ensaios. Assim, a partir do momento em que ocorre ao início da propagação das trincas, esta diferença de rigidez pode influenciar a propagação destas uma vez que parte do esforço mecânico que deveria ser transferido para amostra pode ter ocasionado deformações no aparato experimental, reduzindo assim as tensões na amostra. Desta forma, podem existir diferenças no comportamento real para este grupo de resultados que serão apresentados a seguir. Apesar disso, a metodologia foi testada com sucesso em amostras maiores e com aparato experimental composto de alumina, porém para amostras com outras composições o que inviabiliza a apresentação destes resultados na presente tese.

A partir dos dados da Tabela 11 e os valores de comprimento para as trincas defletidas, em cada quadro dos vídeos gravados, os valores de K_{IC} foram calculados para a iniciação a propagação de trinca, comparando a metodologia proposta com valores obtidos pela norma ASTM. A Tabela 12 apresenta os valores da tenacidade de iniciação de propagação de trinca para os refratários bio-inspirados calculados pela metodologia proposta e seguindo a norma ASTM E399, como descrito na secção Materiais e Métodos.

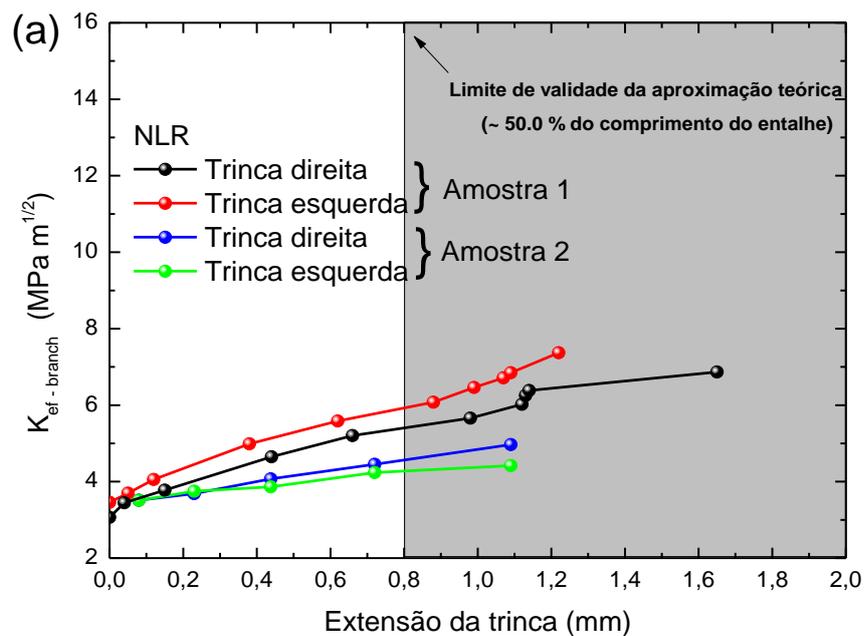
Tabela 12 – Tenacidade a fratura na iniciação da propagação de trinca obtidos a partir da nova metodologia proposta e pela norma ASTM E399.

	\bar{K}_{IC} – presente tese (MPa m ^{1/2})	\bar{K}_{IC} – ASTM E399 (MPa m ^{1/2})
NLR	4.6 ± 0.3	4.2 ± 0.6
NLR-TL	7.9 ± 0.8	7.4 ± 0.7

Como pode ser visto, os resultados obtidos por ambos procedimentos apresentaram uma boa concordância, considerando os erros envolvidos em ambas avaliações. As principais diferenças entre os resultados das médias obtidas pode estar relacionado a determinação da carga aplicada a partir das curvas de carregamento versus deslocamento para o cálculo do K_{IC} . No caso da ASTM E399, a determinação da carga aplicada para os cálculos da propriedade mecânica se baseia no método das tangentes onde no ponto da curva onde ocorre a primeira não linearidade na curva de carga versus deslocamento, coloca-se a tangente antes deste ponto e depois do mesmo, sendo que a intersecção destas fornece o valor da carga aplicada [75]. Este método é muito sensível e pode depender de muitos fatores [75]. Como a escolha dos pontos antes e depois da não linearidade é subjetivo, o valor obtido de carga aplicada para o cálculo do K_{IC} pode variar ocasionando em um aumento ou redução nos valores de aferidos resultando em um desvio padrão maior. Para a metodologia proposta, o valor da carga pode ser facilmente determinado pela análise digital de imagens de cada quadro do vídeo ocasionando em um menor desvio padrão percentual. Portanto, o procedimento proposto parece apropriado para o cálculo da tenacidade a fratura na iniciação da propagação da trinca.

Após a iniciação, a propagação da trinca aparenta ser estável até um determinado ponto a partir do qual uma trinca se inicia de uma das prévias e sua propagação segue um padrão instável próximo ao plano de tensão máximo no carregamento em flexão em 3 pontos. Durante a propagação estável, o fator de intensificação de tensão efetivo (K_{ef}) para cada trinca (esquerda e direita) pode ser calculado pelo procedimento proposto (secção 6.4.3.2). A Figura 90

apresenta o K_{ef} como função do comprimento das trincas para os refratários bio-inspirados (a) composto apenas de alumina e (b) contendo a interfase de borato de alumínio. Pode ser observado em ambos gráficos que os valores calculados para cada trinca (esquerda e direita) são próximos, o que concorda com as premissas teóricas assumidas. Além disso, a taxa de crescimento destas são similares devido a distribuição simétrica de tensões relativo ao plano de máxima tensão e que os materiais apresentam uma boa homogeneidade de propriedades ao longo de seu volume uma vez que se isso não fosse verdade, grandes diferenças nas curvas de resistência a propagação de trincas seriam notadas.



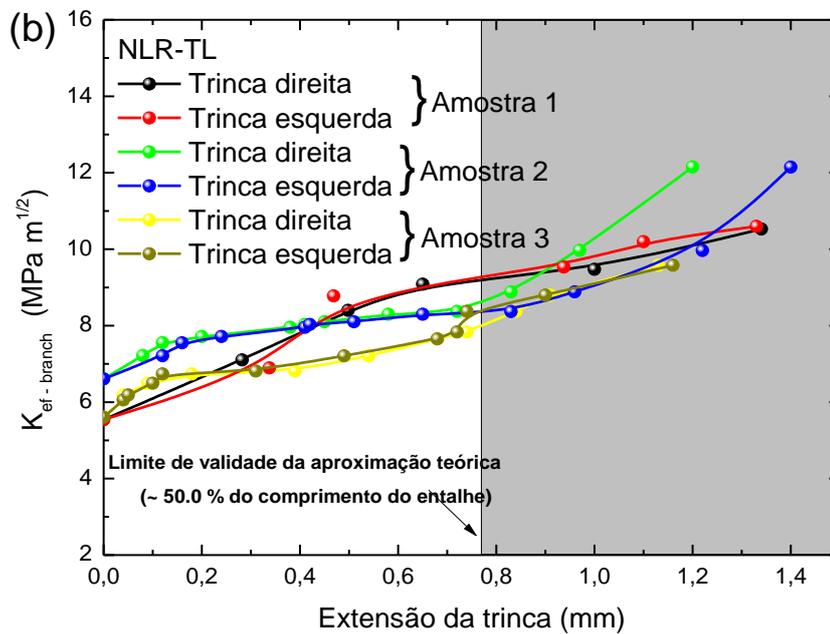


Figura 90 – Fatores de intensificação de tensões efetivos para as trincas torcidas (direita e esquerda) para os refratários bio-inspirados (a) sem a interfase de borato de alumínio e (b) com a interfase. (Vide observação em negrito no início desta seção).

Considerando o comprimento da “process zone” para cada composição, torna-se possível relacioná-la à homogeneidade do material devido às taxas de crescimento de trincas similares para os refratários bio-inspirados [11]. Para o caso de um material isotrópico com comportamento elastoplástico sob carregamento em modo I, o tamanho da zona plástica (r_p) depende do fator de intensificação de tensão (K_I) e a tensão de escoamento (σ_Y) como mostrado na Equação 40 [167].

$$r_p = \frac{K_{IC}^2}{\sigma_Y^2} \quad (40)$$

A Equação 39 pode ser utilizada como uma primeira aproximação para se estimar a ordem de grandeza do comprimento da “process zone” para os refratários bio-inspirados. O seu valor para estes é da ordem de 20 μm , próximo ao tamanho de um volume elementar representativo destes materiais [115]. Isto pode estar relacionado com a estabilidade do crescimento de trincas e sua taxa ao comparar ambas as trincas para cada composição. Adicionalmente, um valor tão baixo do comprimento da “process zone” valida a hipótese de utilizar o princípio da superposição de efeito para calcular as curvas de resistência ao crescimento de trinca uma vez que, devido ao padrão de trincamento e a distância entre as pontas, as trincas podem ser consideradas como independentes uma da outra.

Como visto na Figura 90, ambas composições apresentaram curva R crescente para cada ramo da “forked crack”, elucidando a existência de mecanismos de tenacificação extrínsecos atuando enquanto a trinca propaga. Seguindo a metodologia proposta, o fator de intensificação de tensões, considerando ambas as trincas, pode ser calculado por meio das Equações 36 e 37 para cada composição. A Figura 91 apresenta o fator de intensificação de tensões efetivo *versus* o tamanho de trinca médio (média aritmética com trincas esquerda e direita) para ambas composições, o refratário bio-inspirado contendo apenas alumina (NLR) e o que contem a interfase borato de alumínio (NLR-TL).

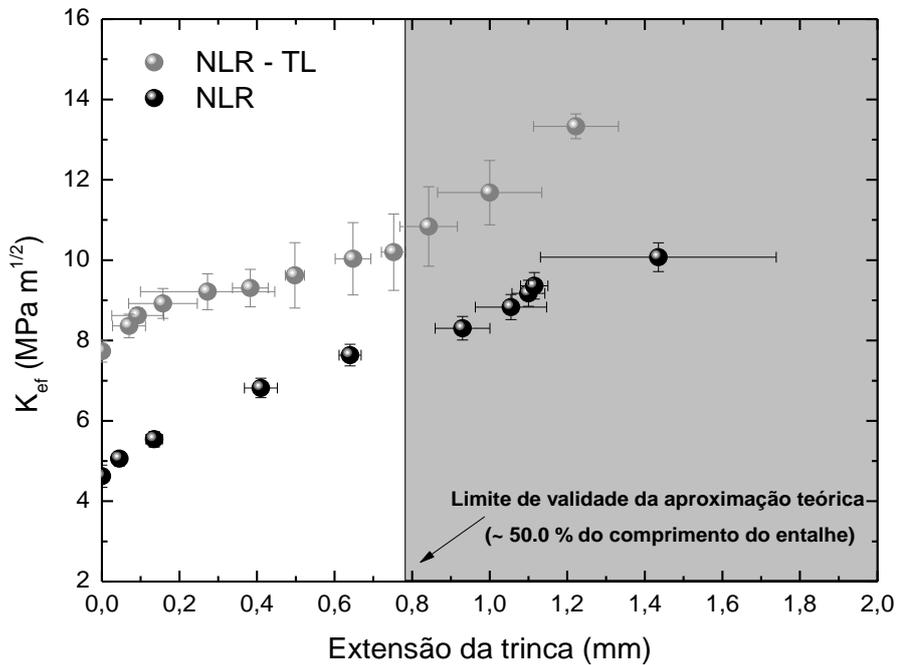


Figura 91 – Fatores de intensificação de tensões efetivos globais calculados para os refratários bio-inspirados sem interfase de borato de alumínio e com a interfase. (Vide observação em negrito no início desta seção).

Os perfis das curvas apresentadas na Figura 91 consideram no eixo x o valor médio do comprimento de ambas as trincas versus o fator de intensificação de tensão por composição. Esta aproximação não é a mais aconselhada para representar uma curva de resistência ao crescimento de trincas de um material em flexão em 3 pontos, uma vez que a sua comparação direta com os resultados obtidos por outras normas não é possível. Como descrito na ASTM E1820, a avaliação do tamanho da trinca é realizada a partir da curva de força *versus* deslocamento considerando o coeficiente angular da tangente a curva e a existência de apenas uma trinca crescendo ao longo do plano de tensão máxima [111]. Quando um material cerâmico apresenta uma interação muito forte da trinca com a microestrutura, o seu comprimento real é muito maior do que o que

seria calculado pela metodologia desta norma. Devido a isto, ao apresentar a curva de resistência ao crescimento de trinca seguindo a ASTM E1820, o perfil da curva será muito pronunciado levando a possíveis enganos sobre as propriedades do material. Uma outra maneira mais efetiva de se comparar o desempenho do material na fratura pode ser efetuado pela comparação da taxa de liberação de energia (G) destes em um determinado instante e comprimento de trinca, como apresentado na Figura 92 para o caso dos refratários bio-inspirados no momento anterior a propagação instável de trinca. Como pode ser visto no histograma, a composição contendo a interfase de borato de alumínio libera 5 vezes mais energia que a composição apenas de alumina.

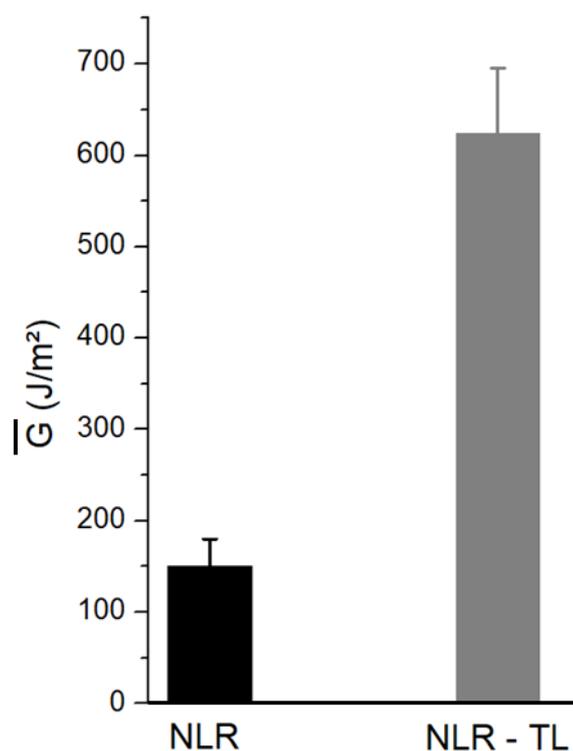


Figura 92 – Taxa de liberação de energia elástica média durante a propagação estável de trinca dos refratários bio-inspirados.

Como reportado previamente por Pelissari *et al* [115], as maiores diferenças no comportamento mecânico entre as duas composições se devem a presença da interfase borato de alumínio. Segundo os autores, uma adesão mais forte entre as plaquetas de alumínio é induzida pela segunda fase presente, que acabou sendo a grande responsável pela melhoria nas propriedades mecânicas. Esta maior adesão melhora a força de ligação entre os diferentes constituintes do material, tornando mais difícil a propagação de trinca e liberando mais energia elástica acumulada no processo.

A avaliação da taxa total de liberação de energia considerando ambas as trincas podem ser feitas pelas Equações 36 e 37 e calculada para cada quadro dos vídeos gravados. Além disso, considerando os ângulos de cada trinca com relação ao vetor paralelo ao plano de tensão máxima, pode-se calcular a projeção do comprimento destas neste plano. Assim, a Figura 93 apresenta a taxa total de liberação de energia *versus* o comprimento de trinca médio projetado para o refratário bio-inspirado contendo a interfase borato de alumínio, além da metodologia de cálculo para o valor médio durante a propagação estável de trinca.

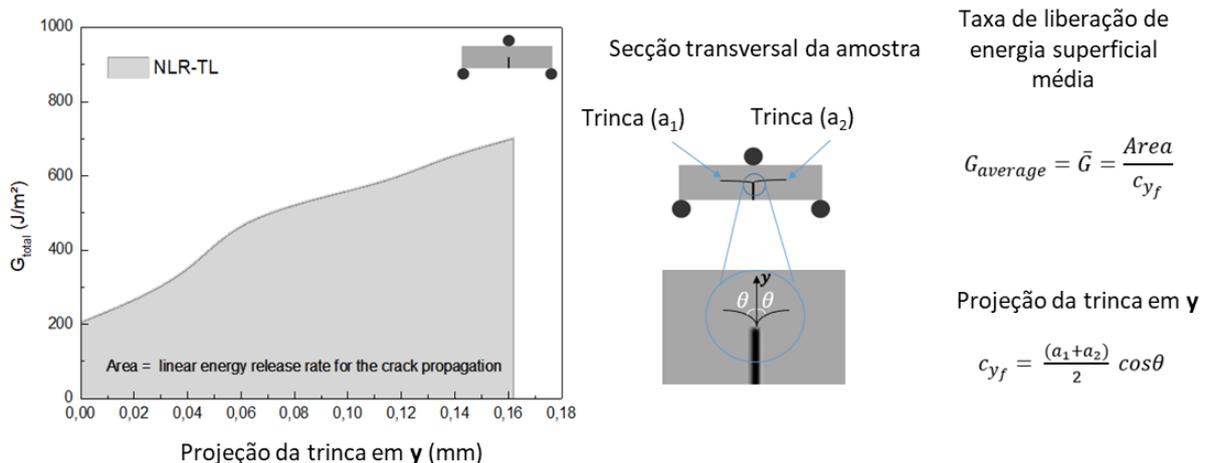


Figura 93 – Esquema ilustrativo do procedimento adotado para calcular a projeção da taxa de liberação de energia elástica média.

A fim de comparar mais uma vez os resultados possíveis obtidos pela metodologia proposta, a energia de fratura (Work of Fracture – WOF) dos refratários bio-inspirados foram calculados e comparados com o valor médio. O método para se obter o WOF pode ser encontrado na seção 6.3.3.1.

O “work of fracture” foi amplamente utilizado de forma a avaliar a tenacidade à fratura de materiais [45]. Em senso comum, ele mensura o grau de interação da trinca com a microestrutura durante o processo de fratura do material [45]. A sua avaliação por meio de procedimentos normatizados leva em consideração que os materiais apresentem uma propagação estável de trinca. Assim, o WOF é calculado pela razão entre a área abaixo da curva de carga *versus* deslocamento e a área da seção transversal não fraturada antes do ensaio (veja a Figura 86).

Para comparar a taxa média de liberação de energia durante a falha dos refratários bio-inspirados com o WOF, avaliado de acordo com o procedimento no capítulo Materiais e Métodos, o gráfico da taxa total de liberação de energia *versus* o comprimento de trinca projetado para cada composição foram aproximados por uma função obtidas pelo método de regressão por mínimos quadrados por meio do software comercial Origin lab. A partir da equação gerada pela regressão não-linear a taxa total de liberação de energia foi calculada para todo o comprimento não trincado das amostras. Posteriormente, a taxa média de liberação de energia foi obtida pela razão entre a área abaixo da curva e o comprimento não trincado das amostras. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos.

Tabela 13 – Taxa de liberação de energia média e trabalho na fratura calculados para os refratários bio-inspirados.

	$G_{average}$ (J/m ²)	γ_{wof} (J/m ²)
NLR	144 ± 20	180 ± 30
NLR-TL	652 ± 70	682 ± 65

Portanto, a partir de todos os resultados obtidos, a metodologia proposta é fácil de usar e robusta, permitindo que esta seja utilizada para avaliar as curvas de resistência ao crescimento de trinca de materiais que apresentem “forked cracks”.

7. CONCLUSÕES

Conforme explanado nas conclusões parciais ao fim de cada seção do capítulo Resultados e Discussões, pode-se concluir que a metodologia, cenários e material desenvolvidas pela presente tese de doutoramento apresentaram grande potencial de inovação ao auxiliar no projeto da estrutura de materiais refratários com foco na melhoria de seu desempenho, tanto térmica como mecânica. Além disso, a produção de um refratário bio-inspirado com alto desempenho mecânico baseado nos direcionamentos já existentes na literatura obtidos a partir de experimentos numéricos desta estrutura, atestam uma vez mais o potencial e grau de efetividade das ferramentas computacionais usadas ou desenvolvidas para tal fim. Abaixo seguem listadas as principais conclusões da presente tese.

Os modelos numéricos, baseados em diferentes aproximações matemáticas, desenvolvidos para a simulação térmica apresentaram um grande grau de predição uma vez que seus resultados apresentaram baixo desvio de valores experimentais medidos para as espumas cerâmicas refratárias. Foi observada pela primeira vez na literatura a existência de uma região de tamanho de poros (0,5 a 3,0 μm) ótima para reduzir a condutividade térmica de espumas cerâmicas refratárias utilizadas como isolantes térmicos em alta temperatura. Além disso, foi observado o impacto deletério que nanoporos (comuns em aerogéis) e distribuições largas de tamanho de poros possuem no desempenho térmico destes materiais, para temperaturas superiores a 1000 °C.

Do ponto de vista mecânico, foi visto que o tamanho de poro não apresentou grande influência nas propriedades mecânicas (módulo de Young) destes materiais. Por outro lado, verifica-se que outro descritor microestrutural (função da distribuição de pares dos poros) apresenta um enorme impacto na energia elástica armazenada e conseqüentemente na distribuição de tensões nestes materiais, indicativo este de um aumento na probabilidade de fratura. Adicionalmente, foi observado que a existência de janelas entre poros, devido

as suas interconexões, reduzem drasticamente o desempenho mecânicos destes materiais, corroborando resultados experimentais previamente reportados na literatura.

Portanto, para se melhorar o desempenho térmico e mecânicos das espumas cerâmicas com foco no desempenho térmico faz-se necessário: utilizar materiais refratários com baixa condutividade por fônons até alta temperatura, ter alta porosidade e poros com tamanho controlados na faixa de tamanho ótimos de poros, de forma a minimizar o transporte de calor via radiação térmica, além de não apresentar interconexões entre os poros.

A partir de resultados já presentes na literatura e da análise do desempenho térmico destas estruturas quando em alta temperatura (avaliação da refletividade das estruturas), foram desenvolvidos refratários bio-inspirados aluminosos de alta desempenho mecânico. Foram avaliados experimentalmente o impacto que diferentes quantidades de interfase, de borato de alumínio, e pontes cerâmicas de alumina, apresentam nas propriedades mecânicas destes materiais. Foi observada a existência de uma composição ótima (relativo à quantidade de interfase e densidade de pontes de alumina) que elevou o desempenho mecânico destes materiais. Além disso, eles apresentaram propagação estável de trinca desde a temperatura ambiente até 1200 °C.

Os principais mecanismos que resultaram este aumento do desempenho pela presença da interfase cerâmica de borato de alumínio foram avaliados por análise de imagens da microestrutura, ensaios micro mecânicos e de estabilidade térmica. Foi visto que a interfase apresenta um papel primordial na melhoria do desempenho mecânico destes materiais onde a adesão entre esta e as plaquetas de alumina é o principal mecanismo. Adicionalmente, foi desenvolvida uma nova metodologia para avaliação das curvas de resistência ao crescimento de trincas para estes materiais.

8. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados alcançados na pesquisa desenvolvida durante o curso de doutorado mostraram diversas oportunidades para aprofundamento e desenvolvimento de novas tecnologias. Dentre o rol de possibilidades levantados destacam-se as seguintes para trabalhos futuros.

- Síntese de novas composições de refratários bio-inspirados considerando-se os novos insights obtidos relativo ao papel da interfase nas propriedades mecânicas. Tais trabalhos serão realizados em colaboração com o Instituto Federal de Zurich (ETHz) e Imperial College London;
- Síntese de novas amostras de dimensões superiores e o uso de aparato experimental de alta rigidez (composto de carbetto de silício) para validação da metodologia matemática desenvolvida para avaliação de curva R de materiais bio-inspirados. Tais trabalhos serão realizados em colaboração com o Instituto Federal de Zurich (ETHz) e Imperial College London;
- Acoplamento de métodos de otimização multicritério, térmico e mecânico, para determinação de características microestruturais ótimas para o desenvolvimento de espumas cerâmicas de alto desempenho para aplicações em alta temperatura;
- Desenvolvimento de um software de otimização de microestruturas bio-inspiradas acoplado a simulações numéricas de mecânica da fratura por *phase-field*, de forma a avaliar o impacto dos diferentes descritores microestruturais no desempenho mecânico dos materiais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABDELAZIZ, E. A.; SAIDUR, R.; MEKHILEF, S. A review on energy saving strategies in industrial sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 15, p. 150–168, 2011.

[2] ASTM C71-12, Standard Terminology Relating to Refractories, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

[3] WUCHINA, E. *et al.* UHTSs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. **Electrochemical Society Interface**, vol. 16, p. 30-36, 2007.

[4] LIU, S. W.; YU, J. K.; HAN, L.; LI, Z. Q.; YAN, Z. G. Thermal insulation performance analysis of nanoporous thermal insulating materials applied in torpedo ladle. **Materials Research Innovations**, vol. 18, p. 250- 254, 2014.

[5] Acessado em: <http://www.maf-anov.com/steel-ladles/>.

[6] WILSON, J. W. **General Behaviour of Refractory Metals**, Tokyo University Press, vol. 1, p. 1-28, 1965.

[7] Acessado em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/coatings/>.

[8] Ashby, M. F. **Materials Selection in Mechanical Design 624** (ASTM International, 2010).

[9] RITCHIE, R. O. The conflicts between strength and toughness. **Nature materials**, vol. 10, p. 817-822, 2011.

[10] MOREIRA, M.; PELISSARI, P. I. B. G. B.; PARR, C.; WOHRMEYER, C.; PANDOLFELLI, V. C. Data mining on technical trends and international collaborations in the refractory ceramic area, **Ceramics International**, pp. 0–9, 2017.

[11] DEVILLE, S.; STEVENSON, J. A. J. Mapping ceramics research and its evolution, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 9, p. 1–9, 2015.

[12] High Temperature Insulation Market Analysis By Product (Ceramic Fiber, Insulating Firebrick, Calcium Silicate), By Application (Petrochemicals, Ceramics, Glass, Cement, Iron & Steel, Refractory, Powder metallurgy, Aluminum) And Segment Forecasts To 2020. Acessado em: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/high-temperature-insulation-industry>.

[13] Acessado em: http://www.hse.gov.uk/foi/internalops/ocs/200-299/267_3v2.htm.

[14] MINAS, C. *et al.* 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics, **Advanced Materials**, vol. 28, p.9993-9999, 2016.

[15] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**, 2nd edição, 512 p., Wiley, 1985.

[16] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics, eighth edition**, Wiley, 2005.

[17] ASHCROFT, N.; MERMIM, N. D. **Solid state physics**, 1^a edição, 848 p., Thomson Press, 2001.

[18] CHENG, G. Size and Interface Effects on Thermal Conductivity of Superlattices and Periodic Thin-Films Structures, **Transactions of the ASME**, vol. 220, p. 119, 1997.

- [19] MODEST, M. F. **Radiative Heat Transfer**, 2nd Edição, p 61-196, Academic Press, New York, 2003.
- [20] LEE, J. *et al.* The lattice Boltzmann Peierls Callaway equation for mesoscopic thermal transport modelling. **International Journal of Smart and Nano Materials**, vol. 3, n. 1, p. 47-53, 2012.
- [21] CHIRITESCU, C. *et al.* Ultralow Thermal Conductivity in Disordered, Layered WSe₂ Crystals. **Science**, vol. 319, p. 351-353, 2007.
- [22] ZHAO, L.-D. *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit SnSe crystals. **Research Letters**, vol. 508, p. 373-377, 2014.
- [23] MALDOVAN, M. Phonon wave interference and thermal bandgap materials. **Nature Materials**, vol. 14, p. 667-614, 2015.
- [24] LITOVSKY, E.; SHAPIRO, M.; SHAVIT, A. Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: Part 2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 79, p. 1366, 1996.
- [25] VIVALDINI, D. O.; MOURÃO, A. A. C.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica** (São Paulo. Impresso), vol. 60, p. 297-309, 2014.
- [26] TANNEHIL, J. C.; ANDERSON, D. A.; PLETCHER, R. H. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. 2nd Edição, Taylor & Francis, 1997.
- [27] SIEGEL, R. **Thermal Radiation Heat Transfer**. 4th edição, CRC Press, Taylor and Francis, New York, 2001.

[28] TENCER, J.; HOWELL, J. R. Coupling radiative heat transfer in participating media with other heat transfer modes. **Journal of the Brazilian Society Mechanical. Science Engineering**. vol. 38, p. 1473-1487, 2016.

[29] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**, 7th edição, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

[30] CLARK, S. P. Radiative transfer in the earth's Mantle. **Transactions, American Geophysical Union**, vol. 33, p. 931-938, 1957.

[31] ZHANG, B.; ZHAO, S.; HE, X.; Du, S. High temperature thermal physical properties of high-alumina fibrous insulation. **Journal of Material Science and Technology**, vol. 23, p. 860-864, 2007.

[32] **Handbook of Optics**, vol. IV, 1st Edition, McGraw-Hill Education, Columbus, 832 p., 2000.

[33] V. SHKLOVER, V.; BRAGINSKY, L. S.; WITZ, G.; HAFNER, C. High-temperature photonic structures. Thermal barrier coatings, infrared sources and other applications. **Journal of computational and Theoretical Nanoscience**, vol. 5, p. 862 – 893, 2008.

[34] G. Pian, L. Casnedi, U. Sanna, Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions, **Ceramics International**, v. 42, p. 5802-5809, 2016.

[35] **Novel ceramic foam is safe and effective insulation**. Acessado em: https://www.eurekalert.org/pub_releases/2001-05/ASfT-Ncfi-1505101.php.

[36] MUNRO, R. G. Evaluated properties for the sintered alfa-alumina. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 80, p. 1919-1928, 1997.

[37] DARYABEIGI, K *et al.* Combined Heat Transfer in High-Porosity High-Temperature Fibrous Insulations: Theory and Experimental Validation. **American Institute of Aeronautics and Astronautics**, p. 4660, 2010.

[38] **High Temperature Insulation Wool Industry**. Acessado em: <http://www.ecfia.eu/has.htm>.

[39] **Ceramic Foam Insulation**. Acessado em: <http://www.induceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-foam-insulation>.

[40] GONZENBACH, U. T. *et al.* Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. **Langmuir**, vol. 22, p. 10983-1098, 2006.

[41] SALVINI, V. R.; LASSO, P. R. O.; DA LUZ Luz, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Nontoxic processing of reliable macro-porous ceramics, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, vol. 13, p. 522-531, 2016.

[42] AKAMINE, S.; FUJITA, M. Controlling heat radiation for development of high temperature insulating materials, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 34, p. 4031-4036, 2014.

[43] HURWITZ, F. I. *et al.* Optimization of Alumina and Aluminosilicate Aerogel Structure for High-Temperature Performance, **International Journal of Applied Glass Science**, vol. 5, p. 276-286, 2014.

[44] W. Zhang, G. Li, Q. Zhang, G. Yang, Multiscale Pores in TBCs for Lower Thermal Conductivity, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 26, p. 1183-1197, 2017.

[45] WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON, M. J. **Mechanical Properties of Ceramic**, Wiley, 2008.

[46] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**, 2nd edition, 688 p., Wiley, 1995.

[47] TAMARI, N. *et al.* Mechanical properties of alumina-mullite whisker composites. **Journal of Ceramic Society of Japan**, vol. 101, p. 721-724, 1993.

[48] BELMONTE, M. *et al.* Fracture behaviour of Al₂O₃/SiC-platelet composites. **Journal of Materials Research**, vol. 11, p. 2035-2041, 1996.

[49] ANON, Guides for safer handling of SiC whiskers. **Advanced Composites Bulletin**, P. 9-10, 1996.

[50] JANSSEN, R. *et al.* Platelet-reinforced ceramic composite materials. **Powder metallurgy International**, vol. 23, p. 1-4, 1991.

[51] BANSAL, N. P.; LAMON, J. **Ceramic Matrix Composites: Materials, Modelling and Technology**, Wiley, 2015.

[52] O. Sevecek, M. Kotoul, D. Legillon, E. Martin, R. Bermejo, Assessment of crack-related problems in layered ceramics using the finite fracture mechanics and coupled stress-energy criterion, **Procedia Structural Integrity**, vol. 2 p. 2014-2021, 2016.

[53] MEYERS, M. A. *et al.* Biological materials, Structure and mechanical properties. **Progress in Materials Science**, vol. 53, p. 1-206, 2008.

[54] WEGST, U. G. K. *et al.* Bioinspired structural materials. **Nature Materials**, vol. 14, p. 23-36, 2015.

[55] SAKHAVAND, N. *et al.* Universal composition-structure-property maps for natural and biomimetic platelet-matrix composites and stacked heterostructures, **Nature Communications**, vol. 319, p. 1-13, 2015.

- [56] ASKARINEJAD, S. *et al.* Toughening mechanisms in bioinspired multilayered materials, **Journal of the Royal Society Interface**, vol. 12, p. 1-13, 2015.
- [57] BODERER, L. J. *et al.*, Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films. **Science**, vol. 322, p. 1069, 2008.
- [58] MUNCH, E. *et al.* Tough, Bio-inspired hybrid materials. **Science**, vol. 322, p. 1516-1520, 2008.
- [59] ERB, R. M. *et al.* Composites Reinforced in Three Dimensions by Using Low Magnetic Fields, **Science**, vol. 335, p. 199, 2012.
- [60] BOUVILLE, F. *et al.* Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents. **Nature Materials**, vol. 13, p. 508-514, 2013.
- [61] R. P. Wilkerson, B. Gludovatz, J. Ell, J. Watts, G. E. Hilmas, R. O. Ritchie, High-temperature damage-tolerance of coextruded, bioinspired (“nacre-like”), alumina/nickel compliant-phase ceramics. **Scripta Materialia**, v. 158, p. 110–115, 2018.
- [62] R. P. Wilkerson, B. Gludovatz, J. Ell, J. Watts, G. E. Hilmas, R. O. Ritchie, A study of size effects in bioinspired, “nacre-like”, metal-compliant-phase (nickel-alumina) coextruded ceramics. **Acta Materialia**, v. 148, p. 147-155, 2018.
- [63] LE FERRAND, H. *et al.* Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites. **Nature Materials**, vol. 14, p. 1172-1179, 2015.
- [64] DA LUZ, A. P. *et al.* High-alumina Boron-containing refractory castables. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, vol. 11, p. 977-983, 2014.

[65] MUNRO, R. G. Evaluated properties for the sintered alfa-alumina. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 80, p. 1919-1928, 1997.

[66] RAY, S. P *et al.* Preparation and characterization of aluminium borate. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 75, p. 2605-2609, 1992.

[67] MACDONALD, W. D. *et al.*, Transient liquid phase bonding. **Annual Reviews Materials Science**, vol. 22, p. 23-46, 1992.

[68] Laven, P. **Mie Plot** [Internet]. Switzerland. Available from: <http://www.philiplaven.com>.

[69] DRAINE, B. T.; FLATAU, P. J. Discrete dipole approximation for scattering calculations, **Journal of the Optical Society of America A**, vol. 11, p. 1491-1499, 1994.

[70] LANGTANGEN, H. P.; LOGG, A. **Solving PDEs in Minutes – The FEniCS Tutorial**, vol. I, Springer, 2017.

[71] V. Šmilauer *et al.* (2015), **Yade Documentation**, 2nd ed. The Yade Project. DOI 10.5281/zenodo.34073

[72] LANGTANGEN, H. P.; LOGG, A. **Solving PDEs in Minutes – The FEniCS Tutorial**, vol. I, Springer, 2017.

[73] [CHERNATYNSKIY, A.; PHILLPOT, S. R. Phonon Transport Simulator \(PhonTS\). **Computational Physics Communications**, vol. 192, p. 196-204, 2015.](#)

[74] ASTM C1211-13, **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Elevated Temperatures**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

[75] ASTM E399-12e3, **Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

[76] ASTM C1421-15, **Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

[77] P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini, D.O. Vivaldini, V.C. Pandolfelli, Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications, **Ceramics International**. vol. 43, p. 13356–13363, 2017.

[78] S. Itoh, Y. Hirata*, T. Shimonosono, S. Sameshima, Theoretical and experimental analyses of thermal conductivity of the alumina–mullite system, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 35, p. 605–612, 2015

[79] G. Pollack, “Kapitza Resistance”, **Reviews of Modern Physics**, vol. 41, p. 48-81, 1969.

[80] W. W. Chen, B. Dunn, Characterization of the pore size distribution by infrared scattering in highly dense ZnS, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 76, p. 2086-92, 1993.

[81] Y. Hu, W. Pan, Calculation of pore scattering in transparent ceramics, **Solid State Phenomena**, vol. 281, p. 655-660, 2018

[82] J. Liu, B. Ren, T. Zhu, S. Yan, X. Zhang, W. Huo, Y. Chen, J. Yang, Enhanced mechanical properties and decreased thermal conductivity of porous alumina ceramics by optimizing pore structure, **Ceramics International**, vol. 44, p. 13240-13246, 2018.

[83] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tertova, L. J. Gauckler, Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review, **Journal of the American ceramic society**, vol. 89, p. 1771-1789, 2006.

[84] J. G. J. Peelen, R. Metselaar, Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina, **Journal of Applied Physics**, vol. 45, p. 216, 1974.

[85] J. Liu, Y. Li, Y. Li, S. Sang, S. Li, Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent, **Ceramics International**, vol. 42, p. 8224-8228, 2016.

[86] M. Zhang, M. He, H. Gu, A. Huang, W. Xiang, Influence of pore distribution on the equivalent thermal conductivity of low porosity ceramic closed-cell foams, **Ceramics International**, vol. 44, p. 19319-19329, 2018.

[87] M. I. Mishchenko, Asymmetry parameters of the phase function for densely packed scattering grains, **Journal of Quantitative Spectroscopy Radiation Transfer**, vol. 52, n° 1, pp.95-110,1994

[88] M. I. Mishchenko, **Electromagnetics scattering by particles and particle groups: an introduction**, Cambridge university press, 2014, ISBN: 9781139019064, <https://doi.org/10.1017/CBO9781139019064>

[89] S. Torquato, **Random heterogeneous materials: Microstructure and Macroscopic Properties**, first edition, Springer-Verlag, 2002.

[90] DRAINE, B. T.; FLATAU, P. J. **User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3**, 2013. arXiv:1305.6497v1

[91] J. Ahrens, B. Geveci, C. Law, **ParaView: An End-User Tool for Large Data Visualization**, Visualization Handbook, Elsevier, 2005, ISBN-13: 978-0123875822

- [92] U. Ayachit, **The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application**, Kitware, 2015, ISBN 978-1930934306
- [93] L. J. Gibson, M. F. Ashby, **Cellular solids: structure and properties**, Cambridge solid state science series, 2002.
- [94] M. Scheffler, P. Colombo, **Cellular Ceramics**, p. 575, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [95] R. W. Rice, **Porosity of Ceramics**, p. 539, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- [96] W. Xue, Y. Huang, Z. Xie, W. Liu, Al₂O₃ ceramics with well-oriented and hexagonally ordered pores: The formation of microstructures and the control of properties, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 32, p. 3151–3159, 2012.
- [97] R. P Ewing, S. C. Gupta, Percolation and permeability in partially structured networks, **Water Resources Research**, v. 29, n 9, pp. 3179-3188, 1993.
- [98] G. Bruno, M. Kachanov, Microstructure–Property Connections for Porous Ceramics: The Possibilities Offered by Micromechanics, **Journal of the American Ceramic Society**, p. 1–24, 2016.
- [99] <https://www.physicsforums.com/threads/combining-thermal-conductivity.720343/>. Acessado em 28/07/2019 às 19h00.
- [100] <https://refractiveindex.info/> . Acessado em 28/07/2019 às 19h00.
- [101] P. I. B. G. B. Pelissari *et al*, *Nacre-like refractories to high temperature applications*, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 38, p. 2186-2193, 2018.

- [102] C. V. Toner, D. L. Sparks, Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina. **Journal of the American Soil Science Society**, vol. 59, p. 395-404, 1995.
- [103] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 23, p. 736-740, 2006.
- [104] W. Villanueva, K. Grönhagen, G. Amberg, J. Agren, Multicomponent and multiphase simulation of liquid-phase sintering. **Computational Materials Science**, vol. 47, p. 512-520, 2009.
- [105] F. Delannay, C. Colin, On the control of the liquid-phase distribution in multi-material assemblies processed by liquid-phase sintering. **Materials Science Engineering A**, vol. 495, p. 236-243, 2008.
- [106] M. M. Seabaugh, M. D. Vaudin, J. P. Cline, G. L. Messing, Comparison of texture analysis techniques for highly oriented α -Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 83, p. 2049-2054, 2000.
- [107] K. H. Brosnan, G. L. Messing, R. J. Meyer Jr., M. D. Vaudin, Texture measurements in <001> fiber-oriented PMN-PT, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 89, p. 1965-1971, 2006.
- [108] S. F. Bordín, S. Limandri, J. M. Ranalli, G. Castellano, EBSD spatial resolution for detecting sigma phase in steels. **Ultramicroscopy**, vol. 171, p. 177-185, 2016.
- [109] P. Chen, J. McKittrick, M. A. Meyers, Biological materials: Functional adaptations and bioinspired designs. **Progress in Materials Science**, vol. 57, p. 1492-1704, 2012.

[110] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. **Journal of Materials Research**, vol. 7, p. 1564-1583, 1992.

[111] ASTM E1820-06, **Standard test method for measurement of fracture toughness**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.

[112] T. Lube, J. Pascual, F. Chalvet, G. de Portu, Effective fracture toughness in Al₂O₃- Al₂O₃/ZrO₂ laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, vol.27, p. 1449-1453, 2007.

[113] M. Parlier, Potential and perspectives for oxide/oxide composites. **J. AerospaceLab**, vol. 3, p. 1-12, 2011.

[114] N. P. Padture, Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. **Nature Materials**, vol. 15, p. 804-809, 2016.

[115] P. I. B. G. B. Pelissari, et al, The role of the refractory interphase on the mechanical properties of the nacre like refractories, **Submitted to the Journal of the European Ceramic Society**, 2019.

[116] B. D. Cullity, **Elements of X-ray diffraction**, second ed., Addison-Wesley, 1978.

[117] Y. Zhao, J. Zhang, Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics, **Journal of Applied Crystallography**, vol. 41, p. 1095-1108, 2008.

[118] G. C. A. M. Janssen, Stress and strain in polycrystalline thin films, **Thin Solid Films**, vol. 515, p. 6654-6664, 2007.

[119] G. Will, Powder Diffraction: **The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**, first edition, Springer-Verlag, 2006.

[120] D. Balzar, R. B. Von Dreele, K. Bennett, H. Ledbetter, Elastic-strain tensor by Rietveld refinement of diffraction measurements, **Journal of Applied Physics**, vol. 84, p. 4822, 1998.

[121] M. P. Rao, J. Rödel, F. F. Lange, Residual stress induced R-curves in laminar ceramics that exhibit a threshold strength, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 84, p. 2722-2724, 2001.

[122] M. Ortolandi, M. Leoni, P. Scardi, M. Golshan, Residual stress profile in ceramic laminates, **Europeana Powder Diffraction Conference**, vol. 26, p. 91-96, 2007.

[123] R. Bermejo, R., Y. Torres, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, L. Llanes, Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios, **Acta Materialia**, vol. 54, p. 4745-4757, 2006.

[124] H. Yang, L. Gao, R. Yuan, K. Kim, J. Jung, Effect of residual stress on the bending strength of ground $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramics, **Materials Chemical Physics**, vol. 80, p. 305-308, 2003.

[125] M. Kotoul, O. Sevecek, T. Vyslouzil, Crack growth in ceramic laminates with strong interfaces and large compressive residual stresses, **Theoretical Applied Fracture Mechanics**, vol. 61, p. 40-50, 2012.

[126] R. Bermejo, R. Danzer, High failure resistance layered ceramics using crack bifurcation and interface delamination as reinforcement mechanisms, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 77, p. 2126-2135, 2010.

[127] R. Bermejo, Toward seashells under stress: Bioinspired concepts to design tough layered ceramic composites, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 37, p. 3823-3839, 2017.

[128] V. M. Sglavo, M. Paternoster, M. Bertoldi, Tailored Residual Stresses in High Reliability Alumina-Mullite Ceramic Laminates, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 88, p. 2826–2832, 2005.

[129] M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi, H. S. Yoon, Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, p. 1382-1391, 1990.

[130] R. A. Cutler, A. V. Virkar, The effect of binder thickness and residual stresses on the fracture toughness of cemented carbides, **Journal of Materials Science** vol. 20, p. 3557-3573, 1985.

[131] R. Pavlacka, G. L. Messing, Processing and mechanical response of highly textured Al_2O_3 , **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 30, p. 2917-2925, 2010.

[132] R. Pavlacka, R. Bermejo, Y. Chang, D. J. Green, G. L. Messing, Fracture behaviour of layered alumina microstructural composites with highly textured layers, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 96, p. 1577-1585, 2013.

[133] T. S. Srivatsan, G. Guruprasad, D. Black, M. Petraroli, R. Radhakrishnan, T. S. Sudarshan, Microstructural development and hardness of $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ composite samples: Influence of consolidation temperature, **J. Alloys Comp.**, vol. 413, p. 63-72, 2006.

[134] N. H. Faisal, R. Ahmed, A. K. Prathuru, S. Spence, M. Houssain, J. A. Steel, An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings, **Engng Frac. Mech.**, vol. 128, p. 189-204, 2014.

[135] L. F. Costa, R. M. Cesar Jr., **Shape classification and analysis: theory and practice**, second edition, CRC Press, 2009.

[136] X. Li, L. Zou, H. Ni, A. P. Reybolds, C. Wang, Y. Huang. Micro/nanoscale mechanical characterization and in situ observation of cracking of laminated Si₃N₄/BN composites, **Mater. Sc. Engng C**, vol. 28, p. 1501-1508, 2008.

[137] U. Schmidt, A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, O. Hollricher, Nondestructive. High-Resolution Materials Characterization with the Confocal Raman-AFM. **Microscopy today**, vol. 13, p. 30-34, 2005.

[138] Y. Wang, H. Yuan, P. Ma, H. Bai, M. Chen, W. Dong, Y. Xie, Y. S. Deshmukh, Superior Performance of Artificial Nacre Based on Graphene Oxide Nanosheets, **Appli. Mater. Interfaces**, vol. 9, p. 4215-4222, 2017.

[139] R. A. Cutler, A. V. Virkar, The effect of binder thickness and residual stresses on the fracture toughness of cemented carbides, **J. Mater. Sci.**, vol. 20, p. 3557-3573, 1985.

[140] B. Eidel, Crystal plasticity finite-element analysis versus experimental results of pyramidal indentation into (001) fcc single crystal, **Acta Materialia**, vol. 59, p. 1761-1771, 2011.

[141] Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding, Evaluating microhardness of plasma sprayed Al₂O₃ coatings using Vickers indentation technique, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, vol. 40, p. 7090-7096, 2007.

[142] A. Krell, P. Blank, Grain size dependence of hardness in dense submicrometric alumina, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 78, p. 1118-1120, 1995.

[143] J. J. Hansen, R. A. Cutler, D. K. Shetty, A. V. Vickar, Indentation fracture response and damage resistance of Al₂O₃-ZrO₂ composites strengthened by

transformation-induced residual stresses, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 71, p. 501-505, 1988.

[144] F. Rickhey, M. K. Pandian., H. Lee, Investigation on indentation cracking-based approaches for residual stress evaluation, **Mater.**, vol. 10, p. 1-16, 2017.

[145] X. Li, L. Zou, H. Ni, A. P. Reybolds, C. Wang, Y. Huang. Micro/nanoscale mechanical characterization and in situ observation of cracking of laminated Si₃N₄/BN composites, **Mater. Sc. Engng C**, vol. 28, p. 1501-1508, 2008.

[146] L. Nahlík, L. Sestakova, P. Hutar, R. Bermejo, Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces, **Engng Frac. Mech.**, vol. 77, p. 2192-2199, 2010.

[147] G. M. Gladysz, K. K. Chawla, Coefficients of thermal expansion of some laminated ceramic composites, **Composites: Part A**, vol. 32, p. 173-178, 2001.

[148] R. Cagliero, G. Maizza, Modelling of Vickers indentation of TiAl alloys, **Proceedings COMSOL Conference (2010) Paris**.

[149] A. K. Kampouris, A. Konstantinidis, On the interpretation of the indentation size effect (ISE) through gradient theory for Vickers and Berkovich indenters, **J. Mech. Behav. Mater.**, vol. 25, p. 161-164, 2016.

[150] S. K. Reddy, S. Kumar, R. N. Singh, Residual stresses in silicon carbide-zircon composites from thermal expansion measurements and fiber pushout tests, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 12, p. 3221-3226, 1994.

[151] A. J. Eckel, R. C. Bradt, Thermal expansion of laminate, woven, continuous ceramic fiber/chemical-vapor-infiltrated silicon carbide matrix composite, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, p. 1334-1338, 1990.

[152] J. Minet, F. Langlais, R. Naslain, Thermo-mechanical properties and oxidation resistance of zirconia CVI matrix composites:2 – thermal properties and oxidation resistance, **J. Eur. Ceram. Soc.**, vol. 7, p. 283-293, 1991.

[153] L. P. Zawada, R. S. Hay, S. S. Lee, J. Staehler, Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of Oxide/Oxide composite, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 86, p. 981-990, 2003.

[154] N. P. Bansal, J. Lamon, **Ceramic Matrix Composites: Materials, Modelling and Technology**, first edition, Wiley, 2015.

[155] G. C. Sih, Strain-energy-density factor applied to mixed mode crack problems, **International Journal of Fracture**, vol. 10, p.305-321, 1974.

[156] M. Gupta, R. C. Alderliesten, R. Benedictus, A review on T-stress and its effects in fracture mechanics, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 134, p. 218-241, 2015.

[157] G. C. Sih, Strain-energy-density factor applied to mixed mode crack problems, **International Journal of Fracture**, vol. 10, p.305-321, 1974.

[158] M. Gupta, R. C. Alderliesten, R. Benedictus, A review on T-stress and its effects in fracture mechanics, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 134, p. 218-241, 2015.

[159] Williams ML. Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in tension. **Journal of applied mechanics**, vol. 19, p. 526-528, 1952.

[160] Williams ML. On the stress distribution at the base of a stationary crack. **Journal of Applied Mechanics**, vol. 24, p. 109-114, 1957.

- [161] Williams, M.L. The bending stress distribution at the base of a stationary crack, **Journal of Applied Mechanics**, Transactions ASME, vol. 28, p. 78-82, 1960.
- [162] T. Fett, **A compendium of T-stress solutions**, 1998.
- [163] S. Melin, Accurate data for stress intensity factors at infinitesimal kinks, **Journal of Applied Mechanics**, vol. 61, p. 467-471, 1994.
- [164] Y. Z. Chen, Integral equations methods for multiple crack problems and related topics, **Applied Mechanics Review**, vol. 60, p. 172-194, 2007.
- [165] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al. , Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, **Nature methods**, vol. 9, p. 676-682, 2012.
- [166] A. Bhushan, S. K. Panda, S. K. Singh, D. Khan. Finite element evaluation of J-integral in 3D for nuclear grade graphite using COMSOL-Multiphysics, **Comsol conference Proceedings**, 2015, Pune.
- [167] T. Verho, P. Karppinen, A. H. Gröschel, O. Ikkala, Imaging inelastic fracture processes in biomimetic nanocomposites and nacre by laser speckle for better toughness, **Advanced Science**, p. 1700635, 2017.
- [168] M. A. Meggiolaro, A. C. O. Miranda, J. T. P. Castro, Bifurcated fatigue crack path and life predictions, **Mechanics of Solids in Brazil**, ISBN 978-85-85769-30-7, p. 329-340, 2007.
- [169] A. CHERNATYNSKIY, S. R. PHILLPOT. Phonon Transport Simulator (PhonTS). **Computer Physics Communications**, vol. 192, p. 196-204, 2015.
- [170] REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**, McGraw-Hill, Inc, 1965.

[171] W. LI et al. ShengBTE a solver of the Boltzmann transport equation for phonons, **Computational physics communications**, vol. 185, p. 1747-1758, 2014.

[172] B. S. KELLET. Transmission of radiation through glass in tank furnaces, **Journal of the Society of Glass Technology**, vol. 36, p. 115-123, 1952.

[173] M. MCQUARRIE, Thermal conductivity: V, High temperature method and results for alumina, magnesia, and beryllia from 1000 to 1800 °C, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 37, p. 84-88, 1954.

[174] M. Q. BEWSTER, **Thermal Radiative Transfer and Properties**. John Wiley & Sons. p. 56, 1992.

[175] D. W. MACKOWSKI et al. A multiple sphere T-matrix FORTRAN code for use on parallel computer clusters, **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, vol. 112, p. 2182-2192, 2011.

[176] M. H. SADD, **Elasticity: Theory, Applications, and numerics**, Elsevier, 2005.

[177] S. J. BENNET et al. Adhesive fracture mechanics. **International Journal of Fracture**, vol. 10, p. 33-43, 1974.

[178] E. M. PURCELL et al. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains, **Astrophysical Journal**, vol. 186, p. 705-714, 1973.

[179] M. A. YURKIN, Capabilities of the Discrete Dipole Approximation for large particle systems, **URSI International Symposium on Electromagnetic Theory (EMTS)**, 2016.

[180] J. N. REDDY. **An introduction to the finite element method**, McGraw-Hill, 3th edition, 2006.

APÊNDICE A: EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN (BTE)

A equação de transporte de Boltzmann descreve o comportamento estatístico de um sistema termodinâmico quando em um estado de não equilíbrio [169-171]. Tal equação pode ser utilizada para definir diversos sistemas físicos, como por exemplo, um fluido sujeito a gradientes de temperatura ocasionando a convecção deste. Tal aproximação leva em consideração a aproximação atomística da interação entre as partículas que compõem tal fluido [169]. De uma maneira geral um fluido pode ser aproximado como um arranjo de N partículas interagentes. Quando no equilíbrio térmico, a fração de partículas com uma determinada energia cinética pode ser determinada por uma função de distribuição a qual pode ser tanto a de Boltzmann, de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein (Equações 40, 41 e 42 respectivamente) [169, 170].

$$f_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\lambda}-\mu)/k_B T}} \quad (40)$$

$$f_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\lambda}-\mu)/k_B T} + 1} \quad (41)$$

$$f_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\lambda}-\mu)/k_B T} - 1} \quad (42)$$

Quando este sistema não se encontra mais em equilíbrio a energia das partículas irá mudar com o tempo e conseqüentemente a distribuição de probabilidade f . A dependência desta com o tempo pode ser escrita como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{force} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (43)$$

onde, o termo *force* corresponde a forças externas exercidas sobre as partículas e não por meio de interação entre elas mesmas, o termo *diff* representa a difusão das partículas, enquanto que o termo *coll* representa as colisões entre estas. Substituindo cada um dos termos a Equação 43 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (44)$$

onde $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ é o campo de força atuando nas partículas do fluido, \mathbf{p} é o momento das partículas e m é a massa destas. O termo de colisão irá depender do tipo de distribuição estatística que as partículas seguem e sua representação matemática não é trivial.

A equação de transporte de Boltzmann pode ser utilizada em diversos problemas a fim de se encontrar o comportamento de sistemas de partículas ou quasi partículas, as quais seguem uma determinada distribuição de probabilidade, fora do equilíbrio. Desta forma, pesquisadores vem utilizando esta equação para estudar o comportamento dos fônons em materiais cristalinos quando fora do equilíbrio, ou seja, com um gradiente de temperatura imposto neste.

Uma das principais aproximações de forma a resolver esta equação é baseada na aproximação de relaxação de tempo desenvolvida por Peierls [20]. Nesta aproximação a BTE pode ser reescrita da seguinte forma (considerando a ausência de forças externas ao sistema):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = -\frac{f-f_0}{\tau(\omega)} \quad (45)$$

$$\mathbf{q} = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \vec{v}_{\lambda} f_{\lambda} = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \vec{v}_{\lambda} \frac{\partial f_{\lambda}^0}{\partial E_{\lambda}} \Phi_{\lambda} = k \nabla T \quad (46)$$

$$f_{\lambda}(\epsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda} - \mu)/k_B T} - 1} \quad (47)$$

onde o termo de colisão pode ser escrito em função dos tempos de relaxação. Os tempos de relaxação serão diferentes para cada tipo de colisão, como por exemplo, o tempo de relaxação para a colisão entre dois ou três fônons será diferente do tempo de relaxação dos fônons com defeitos cristalinos, contornos de grão ou poros. Desta forma os tempos de relaxação podem ser escritos como:

$$\tau^{-1}(\omega) = \sum_{\substack{\text{scattering} \\ \text{mechanisms}}} \tau_{\substack{\text{scattering} \\ \text{mechanisms}}}^{-1} \quad (48)$$

Assim, a partir da solução da BTE utilizando a aproximação de Peierls e sabendo as propriedades estruturais dos materiais é possível se obter as propriedades termodinâmicas destes em função da temperatura (c_v , c_p , k_{phonon} , etc) [20].

Diversos softwares *open source* foram desenvolvidos nos últimos anos de forma a resolver a equação de transporte de Boltzmann para o caso dos fônons [76]. Com estes softwares é possível calcular as propriedades termodinâmicas de materiais cristalinos levando-se em consideração suas propriedades estruturais. Além disso existe a possibilidade de cálculo de suas propriedades para diversas temperaturas. Para tal o software PhonTS utiliza uma correção baseado no parâmetro de *Gruinseen* de forma a levar em consideração a expansão térmica da rede [169].

Atualmente existe apenas uma limitação relativa ao cálculo exato das propriedades térmicas de materiais em função da temperatura, a qual está relacionada à interação de múltiplos fônons [171]. Quando em alta temperatura os tempos de relaxação relacionados a interação de múltiplos fônons são os determinantes na resolução da BTE. Infelizmente, atualmente o número máximo de fônons que podem ser contabilizados em uma interação são 3 o que acaba

por limitar o cálculo de propriedades térmicas dos materiais até um limite superior de 60 % da sua temperatura de fusão.

APÊNDICE B: EQUAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE RADIAÇÃO (RTE)

Quando uma onda eletromagnética de intensidade I_0 e comprimento de onda λ interage com a matéria, os fenômenos de absorção, reflexão e espalhamento podem ocorrer [28]. Cada um destes é caracterizado por uma determinada constante a qual relaciona a fração da intensidade que será absorvida, espalhada ou refletida. Estas constantes são os coeficientes de absorção, espalhamento e a refletividade. Tais parâmetros dependem das características do material bem como da orientação das ondas eletromagnéticas, uma vez que estas são caracterizadas pelo seu vetor de onda e vetor de *Pointing*, os quais indicam a direção de propagação de energia luminosa. Assim quando esta interagir com um determinado material, ao ser espalhada, a intensidade de energia que antes propagava em uma determinada direção será distribuída em diferentes outras. Esta distribuição da intensidade de energia pode ser visualizada pela função de fase de espalhamento, como mostrado na Figura 94.

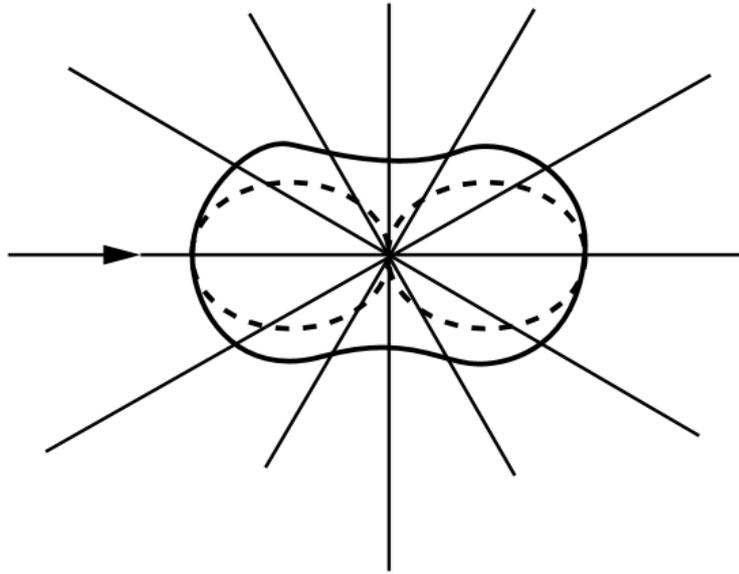


Figura 94 - Imagem ilustrativa da função de fase de espalhamento (linha tracejada) de uma onda eletromagnética com direção de incidência paralela a seta [28].

A *Radiative Transfer Equation* (RTE) ou a equação de transferência de radiação permite aferir a intensidade de energia luminosa após esta atravessar um determinado material. Considerando que este material apresente coeficiente de espalhamento $\beta_{scattering}$ e coeficiente de absorção $\beta_{absorption}$, pode-se escrever a RTE da seguinte forma:

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -(\beta_{scattering} + \beta_{absorption})I_\lambda(S) + \beta_{absorption} I_{\lambda b}(S) + \frac{\beta_{scattering,\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega_i=0}^{4\pi} \Omega_\lambda(\Omega, \Omega_i) I_\lambda(S, \Omega_i) d\Omega_i \quad (49)$$

onde, $I_{\lambda b}$ é a intensidade da radiação obtida pela função de distribuição espectral de Planck e Φ_λ é a função de fase de espalhamento a qual descreve a distribuição de energia espalhada proveniente de uma determinada direção Ω_i

para uma Ω . A Figura 95 ilustra como é dada a participação de cada termo da Equação 49 na intensidade da luz no elemento de volume. As setas cujo sentido é de saída do elemento indicam a perda de energia luminosa deste com a vizinhança, enquanto as setas em sentido ao elemento indicam o ganho de energia.

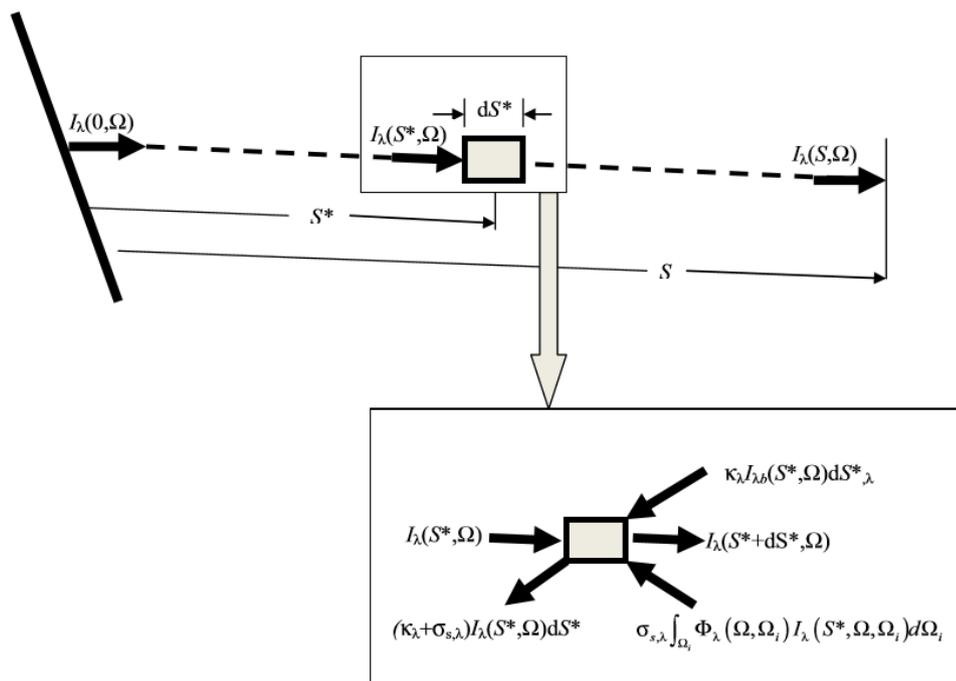


Figura 95 - Esquema ilustrativo das relações de ganho e perda de energia de um elemento [28].

Visto que a RTE apresenta termos não triviais de serem calculados, a metodologia aplicada por sua resolução dependerá muito do problema em questão. Diversas técnicas vêm sendo aplicadas as quais são: aproximação difusiva, aproximação por esféricos harmônicos, aproximação por esféricos harmônicos simplificada, aproximação das ordenadas discretas, método do elemento finito, método de *monte carlo*, método multi fluxo e método zonal [28]. Cada uma destas metodologias apresenta seus pontos fortes e fracos do ponto

de vista de custo computacional e precisão dos resultados obtidos. A Tabela 14 traz um comparativo destas metodologias.

Tabela 14 - Vantagens e desvantagens de cada método de resolução da RTE [28].

Method	Advantages	Disadvantages	Ease of implementing spectral properties
Diffusion approximation	Fast Accurate in optically thick regimes	Inaccurate for small/moderate opacities Singular if extinction coefficient approaches 0	Spectral integration of Eq. (8) may be accomplished by any appropriate numerical method
Spherical harmonics approximation	Arbitrary accuracy by increasing order Continuous description of intensity	Tightly coupled elliptic PDEs are expensive to solve	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL
Simplified spherical harmonics approximation	Significant computational savings relative to P_N approximation Accurate if solution is "locally 1-D" Continuous description of intensity	Does not generally converge to correct solution as order is increased	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL
Discrete ordinates approximation	Arbitrary accuracy by increasing order Good scalability using sweeping algorithms	Convergence can be slow Discrete (not continuous) description of intensity Solution easily polluted by ray effects if sharp gradients are present	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL
Finite element methods	Continuous description of intensity Easy coupling with FE spatial discretization	May have convergence issues in "void" regions when problems include spectral windows	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL May also use finite-elements to represent the spectral dependence
Monte Carlo methods	Easily constructed to account for any degree of modeling accuracy Arbitrary accuracy achievable through increased sampling Trivially parallelizable	Often slow Stochastic quantities can cause stability issues for certain problems	Inclusion of spectral properties does not greatly increase the complexity or cost of the simulation
Multi-flux methods	Fast Continuous (piecewise constant) description of intensity	Lack of angular resolution results in a loss of accuracy for problems without high scattering albedo	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL
Zonal method	No separate angular discretization. Solution converges as spatial mesh is refined Arbitrary accuracy by refining spatial mesh Large ratio between offline and online costs may work well for certain applications (UQ studies)	Precomputing exchange factors is expensive Large memory footprint due to the dense matrix of exchange factors	Compatible with WSGG, k -distribution, SLW, CW, band, and LBL but the exchange factors depend on the opacity field and must be recomputed for each opacity distribution considered

APÊNDICE C: APROXIMAÇÃO DIFUSIVA DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR RADIAÇÃO

O desenvolvimento da aproximação difusiva da transferência de calor por radiação devido a Clark [30] teve como motivação as medidas experimentais de condutividade térmica realizadas por Kellet *et al* e McQuerrie *et al* [172, 173]. Na época foi observado que a condutividade térmica destes materiais aumentava significativamente em alta temperatura (> 1000 °C) contradizendo as previsões teóricas da época. Previamente a Clark outros pesquisadores tentaram desenvolver uma análise teórica acerca do assunto, porém estas eram limitadas a casos especiais. Desta forma Clark foi o primeiro a desenvolver uma aproximação difusiva geral para a transferência de calor por radiação.

Em seu minucioso trabalho o autor considerou o seguinte problema para encontrar uma expressão da condutividade térmica no meio material devido a transferência de calor pela radiação.

Um determinado material com propriedades óticas ($\beta_{absorption}$, $\beta_{scattering}$, $\beta_{extinction}$) encontra-se em equilíbrio térmico desde que seja pequeno o suficiente de forma que o gradiente de temperatura ao longo deste seja muito pequeno (< 1 °C). Além disso o material é considerado óticamente espesso, ou seja, $\beta_{extinction} dx \gg 1$. Desta forma a energia radiante emitida por um elemento de volume dV_o e que atravessa um elemento de superfície $d\Omega$ é dada por:

$$E_{total} = B(\lambda, T) d\lambda dV_o d\Omega dt \quad (50)$$

onde. $B(\lambda, T)$ é a intensidade espectral da distribuição de Plank a uma temperatura T, λ o comprimento de onda da luz, $d\Omega$ o elemento de ângulo sólido. A Figura 96 ilustra tal consideração.

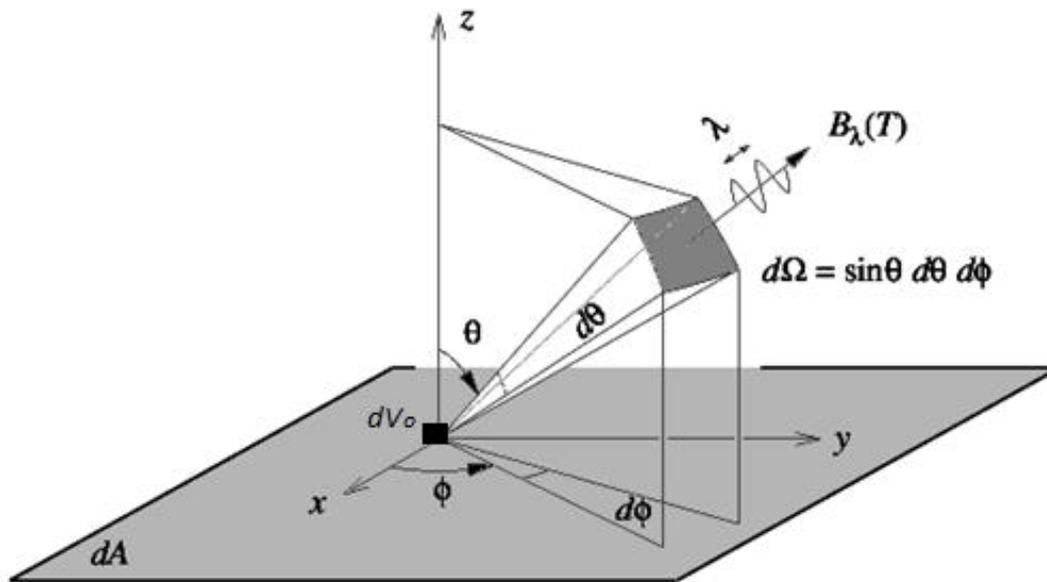
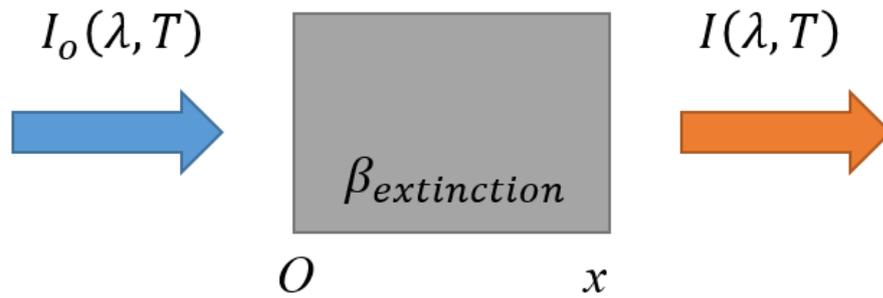


Figura 96 - Emissão da radiação por um elemento de volume dV_0 atravessando um elemento de área $d\Omega$ [174].

Quando o ângulo entre a direção de propagação da onda eletromagnética e o vetor normal do elemento sólido é diferente de 0, a Equação 50 deve ser reescrita como:

$$E_{radiation} = I(\lambda, T) d\lambda \cos \omega dS_0 d\Omega dt \quad (51)$$

onde, $I(\lambda, T)$ é a intensidade da radiação proveniente de dV_0 que chega no elemento de superfície. Assumindo que o material no qual a onda eletromagnética esta propagando apresenta os coeficientes de absorção ($\beta_{absorption}$) e espalhamento ($\beta_{scattering}$) tem-se que a intensidade da radiação após propagar por uma distância x será menor como ilustrado na Figura 97.



$$I(\lambda, T) = I_0(\lambda, T) e^{-\beta_{extinction}x}$$

Figura 97 - Aproximação da solução da RTE para o caso unidimensional resultando na lei de Beer-Lambert.

Assim considerando que o sistema tenha apenas pequenos desvios da condição de equilíbrio térmico, que a variação das propriedades seja muito pequena com relação à distância, que o espalhamento da radiação pelo material seja elástica e que esta seja independente da variação da temperatura com o tempo, pode se escrever a equação geral para o balanço de energia do sistema:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = A + \nabla \left[K_{phonon} + \frac{4}{3} \int_0^\infty \frac{n^2(\lambda, T)}{\beta_{extinction}(\lambda, T)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B(\lambda, T)}{n^2(\lambda, T) \beta_{extinction}(\lambda, T)} \right) d\lambda \right] \nabla T \quad (52)$$

onde, C_p é o calor específico a pressão constante, A é a taxa de geração de calor por unidade de volume (fonte de calor), k_{phonon} a condutividade térmica devido ao transporte de fônons, $n(\lambda, T)$ o índice de refração espectral do material a uma dada temperatura. Se considerarmos que:

$$k_{ef} = k_{phonon} + k_{rad} \quad (53)$$

onde, k_{phonon} é a condutividade térmica devido a propagação de fônons enquanto que k_{rad} é a condutividade térmica devido ao transporte de calor pela radiação. A partir das Equações 52 e 53 pode-se obter que a condutividade térmica devido a radiação pode ser escrita como

$$k_{rad} = \frac{4}{3} \int_0^{\infty} \frac{n^2(\lambda, T)}{\beta_{extinction}(\lambda, T)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B(\lambda, T)}{n^2(\lambda, T) \beta_{extinction}(\lambda, T)} \right) d\lambda \quad (54)$$

Portanto, a Equação 54 apresenta a dependência da condutividade térmica devido a radiação em um material em função de propriedades óticas. A utilização desta aproximação difusiva foi largamente utilizada e aprimorada nas últimas décadas dando origem a novos modelos, como por exemplo, o modelo de Rosseland [31].

O modelo de Rosseland acopla o cálculo da opacidade média desenvolvida pelo pesquisador de mesmo nome à teoria desenvolvida por Clark resultando no modelo de Rosseland. Algumas considerações são feitas neste modelo as quais são de que o material é óticamente espesso (como feito no desenvolvimento da teoria de Clark), além de considerar o material como um corpo cinza, ou seja, apresenta o mesmo valor de índice de refração para todos os comprimentos de onda.

O cálculo dos coeficientes de absorção e espalhamento em materiais que apresentam estrutura heterogênea, sendo constituídos por mais de uma fase, não é trivial e requer a utilização de outras aproximações que possibilitem o cálculo destas propriedades óticas dos materiais. Nos apêndices subsequentes serão apresentadas duas metodologias para se estimar os valores destes coeficientes, sendo elas: a Teoria de Mie e a Aproximação por Dipolos Discretos.

APÊNDICE D: TEORIA DE MIE

Em 1908, Gustav Mie publicou um trabalho sobre o espalhamento de ondas eletromagnéticas planas por partículas coloidais. Tal feito foi obtido pela expansão do campo eletromagnético em função das funções esféricas harmônicas resultando em uma solução analítica exata para o caso de uma partícula esférica. O detalhamento matemático de tal problema é um tanto extenso sendo que maiores informações podem ser encontradas na referência [29].

Desta forma utilizando-se a aproximação desenvolvida por Mie é possível calcular os coeficientes de absorção, espalhamento e extinção de uma partícula esférica com índice de refração arbitrário. Diversos softwares e algoritmos de computador foram desenvolvidos de forma a possibilitar o cálculo destas propriedades óticas em função do comprimento de onda e diâmetro da esfera. Um dos softwares mais atuais e versáteis é o desenvolvido por Phillip Laven [68].

Com este software é possível simular a interação da radiação com partículas esféricas de diferentes tamanhos e com ondas eletromagnéticas com distintos comprimentos de onda e polarizações. Uma das possibilidades apresentada pelo software é o cálculo das propriedades óticas de clusters de esferas, sendo que este utiliza a aproximação da superposição, não levando em consideração espalhamentos múltiplos. Tal aproximação apresenta grande exatidão ao ser utilizada para o cálculo de propriedades óticas quando a densidade de esferas não é muito elevada. Além disso, o software permite que este cluster de esferas apresente uma distribuição de tamanho de partículas, podendo ela ser uma distribuição normal, log normal ou mesmo fornecida pelo usuário

Como visto a teoria de Mie é extremamente robusta, porém apresenta muitas dificuldades no cálculo dos coeficientes de extinção, absorção e espalhamento para partículas com geometrias arbitrárias. Como esta apenas prevê a solução analítica da interação de uma onda eletromagnética com uma

esfera, subsequentes desenvolvimentos permitiram a expansão desta teoria para o cálculo de propriedades óticas de clusters de esferas e partículas com formatos arbitrários utilizando o princípio da superposição e a metodologia da matriz T [175]. Estes avanços permitem aferir os múltiplos espalhamentos que ocorrem em clusters de partículas, porém com um custo computacional muito alto. Existem diversos softwares e pacotes de programação disponíveis que implementam tais metodologias. Um dos softwares mais utilizados é o MSTM no qual pode se fornecer as posições de cada esfera de um determinado cluster de partículas para o qual se queira calcular as propriedades óticas [175]. Quando a densidade de esferas do cluster não é muito elevada (< 1000 esferas) a convergência do software é extremamente rápida. Uma de suas limitações é que este permite simulações apenas de partículas esféricas.

APÊNDICE E: TEORIA DA ELASTICIDADE LINEAR

A teoria da elasticidade de sólidos, a qual é parte da mecânica dos meios contínuos, foi desenvolvida nos últimos séculos de forma a entender como diferentes sólidos se comportam ao serem solicitados mecanicamente. Um determinado material quando sob uma tensão σ menor do que a sua de escoamento irá se deformar elasticamente, onde a magnitude das deformações pode ser obtida pela Equação 55.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2G}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}\delta_{ij}\sigma_{kk} = \frac{1}{E}[(1 + \nu)\sigma_{ij} - \nu\delta_{ij}\sigma_{kk}] \quad (55)$$

sendo que as constantes σ_{ij} (para $i, j=1..3$) são as componentes do tensor de tensão, σ_{kk} são as componentes pertencentes a diagonal principal do tensor de tensão, E é o módulo de Young do material, G é o módulo de cisalhamento e ν é o módulo de Poisson [176]. Esta equação é válida apenas para um material linear elástico, homogêneo e isotrópico. Quando este se encontra no equilíbrio, a equação de Navier-Cauchy deve ser satisfeita para os deslocamentos (\mathbf{u}) quando uma determinada força (\mathbf{F}) é aplicada no material:

$$(K + G)\nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + G\nabla^2\mathbf{u} + \mathbf{F} = 0 \quad (56)$$

Assim, ao ser solicitado mecanicamente no estado plano de tensão (Equação 57) ou deformação (Equação 58) e em equilíbrio, as seguintes condições de deformação são satisfeitas:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{1}{E}(\sigma_{ii} - \nu\sigma_{jj}); \varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} \quad (57)$$

$$\varepsilon_{ii} = \frac{1+\nu}{E} [(1-\nu)\sigma_{ii} - \nu\sigma_{jj}]; \varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} \quad (58)$$

Portanto, sabendo-se qual a deformação aplicada pode-se obter o valor da tensão gerada no material ou vice e versa. Porém, quando a geometria deste não é simples, o cálculo das propriedades a partir das equações de equilíbrio não é trivial [176]. Assim, diversos autores desenvolveram metodologias de solução destas equações diferenciais tornando possível a resolução de problemas com geometrias arbitrárias. Uma destas baseia-se na utilização das funções de tensão, a qual permite calcular a tensão no material a partir das derivadas parciais de uma função não vetorial, como mostrado nas Equações 59 à 61. Tais expressões são denominadas funções de tensão de Airy [176].

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \quad (59)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (60)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \quad (61)$$

Assim, reescrevendo as equações de equilíbrio em função da função de tensão obtém-se a equação diferencial bi harmônica (Equação 62) a qual é escrita da seguinte forma:

$$\nabla^4 \phi = 0 \quad (62)$$

Desta forma, pode-se observar que as tensões no material não dependerão diretamente das constantes elásticas destes, sendo necessária apenas a função de tensão. Porém, na resolução da equação bi harmônica para

um determinado problema, as condições de contorno conterão as propriedades elásticas do material e conseqüentemente, a função de tensão terá implicitamente estes valores calculados.

Esta aproximação pode ser utilizada para se calcular as tensões na ponta de um entalhe superficial de comprimento a em um retângulo de espessura w fabricado por um determinado material e sendo solicitado em tração por uma tensão σ^* . A Figura 98 apresenta a formulação do problema em questão.

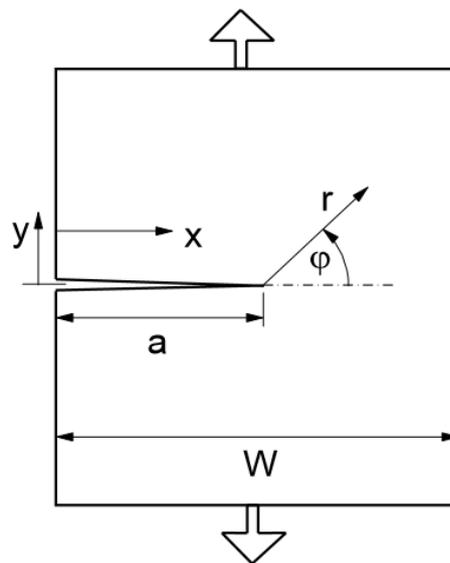


Figura 98 - Retângulo com entalhe superficial sendo solicitado em tração.

Ao resolver a equação bi harmônica para este caso e considerando as condições de contorno, as faces do entalhe não estejam tracionadas, obtém-se duas soluções, sendo uma delas simétrica (ϕ_s) e outra assimétrica (ϕ_a). As expressões nas Equações (63) e (64) são conhecidas como as séries de Willian [177].

$$\phi_s = \sigma^* W^2 \sum_{n=0}^{\infty} (r/W)^{n+3/2} A_n \left[\cos(n + 3/2)\varphi - \frac{2n+3}{2n-1} \cos\left(n - \frac{1}{2}\right)\varphi \right] + \sigma^* W^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{W}\right)^{n+2} B_n [\cos(n + 2)\varphi + \cos n\varphi] \quad (63)$$

$$\phi_a = \sigma^* W^2 \sum_{n=0}^{\infty} (r/W)^{n+3/2} \hat{A}_n \left[\sin(n + 3/2)\varphi - \sin\left(n - \frac{1}{2}\right)\varphi \right] + \sigma^* W^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{W}\right)^{n+2} B^\wedge \left[\sin(n + 3)\varphi + \frac{n+3}{n+1} \sin n\varphi \right] \quad (64)$$

onde as constantes A_n , B_n , \hat{A}_n e B^\wedge dependem das constantes elásticas do material, bem como da geometria do problema.

Desta forma, pode-se calcular os valores para as tensões na ponta do entalhe pelas Equações de 59 à 61. Assim considerando $n = 1$ e que a sollicitação é a realizada apenas no modo I, tem-se que:

$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{xx}(\varphi) + T + O(r^{\frac{1}{2}}) \quad (65)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{yy}(\varphi) + O(r^{\frac{1}{2}}) \quad (66)$$

$$K_I = \sigma^* F(A_0) \sqrt{\pi a} \quad (67)$$

$$F = A_0 \sqrt{18 / \left(\frac{a}{W}\right)} \quad (68)$$

APÊNDICE F: MECÂNICA DA FRATURA

A resistência mecânica de materiais cerâmicos policristalinos cerâmicos usualmente é muito menor que a correspondente para um monocristal perfeito [45]. Isto ocorre devido à presença de defeitos na estrutura do material polycristalino, os quais podem ser: defeitos atômicos, descontinuidades, contornos de grãos, poros e micro trincas. Tais defeitos são denominados concentradores de tensão devido ao efeito que estes provocam quando presentes na estrutura do material. O tratamento desenvolvido pela teoria da elasticidade linear no apêndice A, mostra como a tensão aplicada em um material é aumentada quando este apresenta um defeito em sua estrutura (Equações de 65 a 68). Desta forma, o valor da tensão próxima a ponta do entalhe será muito maior do que a aplicada no material, levando este a falhar previamente. O campo de estudo acerca a fratura de materiais é denominada de mecânica da fratura o qual teve como grande representante Griffith.

Griffith estudou a mecânica da fratura de materiais frágeis utilizando uma aproximação baseada em balanços energéticos. Baseado na primeira lei da termodinâmica, Griffith percebeu que o processo de transformação de energia poderia ser tratado como um sistema adiabático onde a energia elástica armazenada (U_e) no material seria transformada apenas em energia de superfície (U_s). Desta forma a condição primária para que uma trinca de tamanho c cresça de uma quantidade dc é dada pela Equação 69.

$$\frac{d(U_e+U_s+W)}{dc} \geq 0 \quad (69)$$

onde, W é o trabalho sendo realizado. Assim quando a expressão da Equação 69 é zero, diz que esta atingiu o critério para início de propagação da trinca, condição denominada como condição de balanço de energia de Griffith [45].

Posteriormente a teoria de Griffith, Irwin e outros pesquisadores desenvolveram a mecânica da fratura linear. Diferentemente de Griffith que utilizou uma aproximação totalmente baseada em balanço energético, Irwin concentrou sua atenção nas tensões em regiões próximas a ponta de trincas. Segundo ele, existem 3 tipos de modos de abertura de trincas, sendo o modo I de abertura, o modo II de cisalhamento e o modo III de rasgamento. Estes modos se diferenciam devido a direção da força quando em referência ao plano da trinca e a linha na frente da trinca. A Figura 99 apresenta uma ilustração dos modos de abertura de trincas.

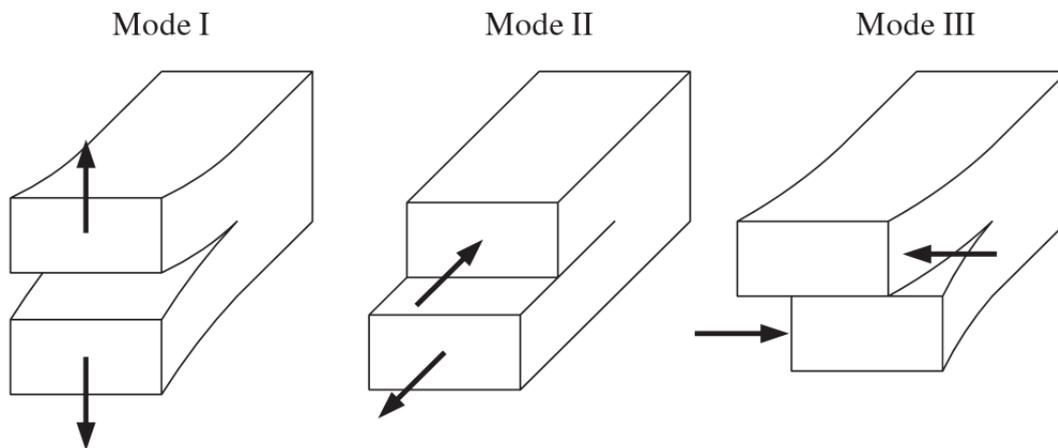


Figura 99 - Modos de abertura de trincas: modo I de abertura, o modo II de cisalhamento e o modo III de rasgamento [45].

Desta forma, quando as cargas aplicadas estão distantes da trinca, as tensões próximas à ponta desta podem ser expressadas em coordenadas polares (r, θ, z) e expandidas em uma série de potência em função de r . Para valores próximos a trinca, os primeiros termos da expansão com relação a r dominam os valores da série quando r é pequeno. Desta forma, as tensões podem ser escritas como

$$\sigma_{ij,m} = \frac{K_m}{(2\pi r)^{\frac{1}{2}}} f_{ij,m}(\theta) \quad (70)$$

onde os subscritos $i, j=1..3$ e indicam as direções das coordenada, m poderá ter valores I, II e III especificando o modo de abertura da trinca, e K_m é o fator de intensificação de tensão. Neste caso, as expressões da Equação 70 correspondem ao estado de tensão plana. Os valores de K_m dependerão da geometria do espécime bem como da carga aplicada. No caso de uma placa sendo solicitada em modo I o valor de K_I pode ser calculado segundo a Equação 67 obtida no apêndice A.

Um dos pontos principais da mecânica da fratura linear baseia-se no fato que um determinado material terá um valor crítico de K_I , usualmente denominado de K_{IC} para o qual a trinca está em equilíbrio, e que para valores acima deste a propagação desta se inicia. Desta forma a condição de fratura pela teoria de Irwin estabelece que no ponto de equilíbrio, ou seja, na iminência da propagação $K_I = K_{IC}$ [45].

A formulação de Irwin para a mecânica da fratura linear pode ser relacionada ao balanço energético global e desta forma com os fatores de intensificação de tensão com a liberação de energia. Na formulação de Irwin a quantidade de energia disponível por unidade de área criada (A) a partir do trabalho mecânico (dW) e da variação da energia elástica armazenada é dada por

$$G = - \left(\frac{dW}{dA} + \frac{dU_e}{dA} \right) \quad (71)$$

a qual é denominada a taxa de liberação de energia. O valor crítico que a taxa de liberação de energia (G) deve atingir deve ser igual a força de resistência de trinca (R) quando a trinca estiver na iminência da propagação. A Equação 72

apresenta a condição de propagação de trinca de Irwin em termos de energia, onde γ é a energia superficial, quando na condição de tensão plana [45].

$$G_c = R = \frac{dU_e}{dA} = 2\gamma \quad (72)$$

O valor de G pode ser escrito em função dos fatores de intensificação de tensão, como mostra a Equação 73 quando em tensão plana [45].

$$G = \frac{K_I^2}{E} + \frac{K_{II}^2}{E} + \frac{(1+\nu)K_{III}^2}{E} \quad (73)$$

Assim, com a Equação 73 torna-se possível calcular a taxa de liberação de energia de uma trinca sob distintas solicitações mecânicas. No caso de um corpo com um entalhe superficial como apresentado na Figura 98 no apêndice A, pode-se calcular o valor de G em função do comprimento do tamanho do entalhe, ou seja, do tamanho da trinca. Uma vez que se atinge G_c , a trinca começa a propagar e caso o material não apresente mecanismos de tenacificação, o valor de G será sempre o mesmo. Quando isto ocorre é dito que o material apresenta uma curva R plana (como mostrado na Figura 20, seção 4.4). Caso haja mecanismos de tenacificação, este apresentará uma curva R crescente, ou seja, o valor da taxa de liberação de energia de uma trinca será maior quanto maior for o comprimento desta.

APÊNDICE G: APROXIMAÇÃO DOS DIPOLOS DISCRETOS

Como visto no apêndice F a teoria de Mie apresenta certas limitações relativas ao formato e número de partículas, sendo que mesmo seus subsequentes desenvolvimentos que permitem superar estas limitações apresentam outras relativas ao elevado custo computacional. Desta forma foi desenvolvida a aproximação por dipolos discretos por Purcell *et al* [178] de forma a possibilitar o cálculo dos coeficientes de extinção, absorção e espalhamento de partículas dielétricas de formato arbitrário. Nesta aproximação as partículas dielétricas são aproximadas por uma malha de cúbica sendo esta constituída de N elementos polarizáveis. Estes elementos polarizáveis são usualmente modelados por dipolos elétricos. Os detalhes matemáticos de tal aproximação podem ser encontrados na referência [178].

Ao comparar os resultados obtidos pela teoria de Mie com a aproximação por dipolos discretos vê-se que ambas apresentam grande grau de exatidão, como mostrado na Figura 100 onde os gráficos inferiores mostram que os erros obtidos são menores que 3 %. O gráfico superior da Figura 100 apresenta os valores da eficiência de absorção (Q_{abs}) e eficiência de espalhamento (Q_{scat}) para uma esfera com índice de refração de $1,33 + 0,01i$ no vácuo. Os coeficientes de absorção e espalhamento podem ser obtidos diretamente dos valores das eficiências multiplicando-se estes por πr^2 , onde r é o raio da partícula.

Atualmente existem diversos softwares e pacotes de programação que permitem o uso da aproximação por dipolos discretos para o cálculo dos parâmetros óticos da interação radiação matéria. Um dos mais notáveis softwares é denominado DDScat o qual apresenta grande versatilidade quando aplicado na resolução de diversos problemas [69]. Por exemplo, o gráfico da Figura 100 foi gerado com a utilização deste software em particular.

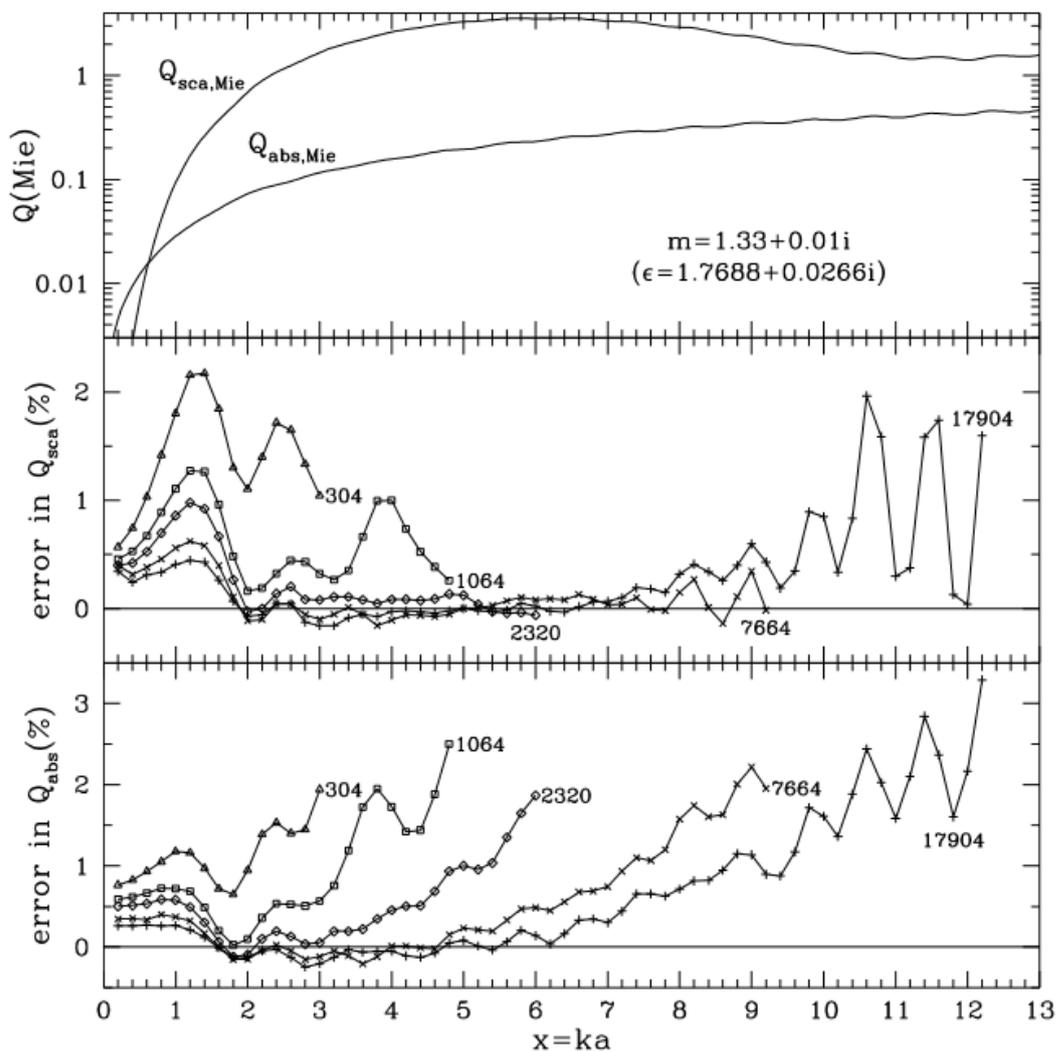


Figura 100 - Eficiência de absorção e espalhamento versus o produto do número de onda e o diâmetro da esfera “a” cujo índice de refração é de $1,33 + 0,01i$. O painel superior apresenta os valores das eficiências de espalhamento e absorção obtidos com a aproximação de dipolos discretos enquanto os painéis inferiores apresentam os erros relativos as grandezas calculadas em comparação com o obtido pela teoria de Mie [91].

A aproximação por dipolos discretos apresenta uma grande concordância com o método de Mie generalizada com o qual é possível calcular as propriedades óticas de clusters de esferas. Os resultados obtidos para a função

de fase de espalhamento de um aglomerado de 10 esferas dentro de uma esfera matriz apresentam o mesmo resultado para ambos os métodos. Neste caso o software utilizado foi o ADDA para o método dos dipolos discretos enquanto que o software MSTM foi utilizado para se obter os resultados baseados na teoria de Mie generalizada utilizando a aproximação da matriz T [179]. A Figura 101 apresenta a concordância entre os resultados.

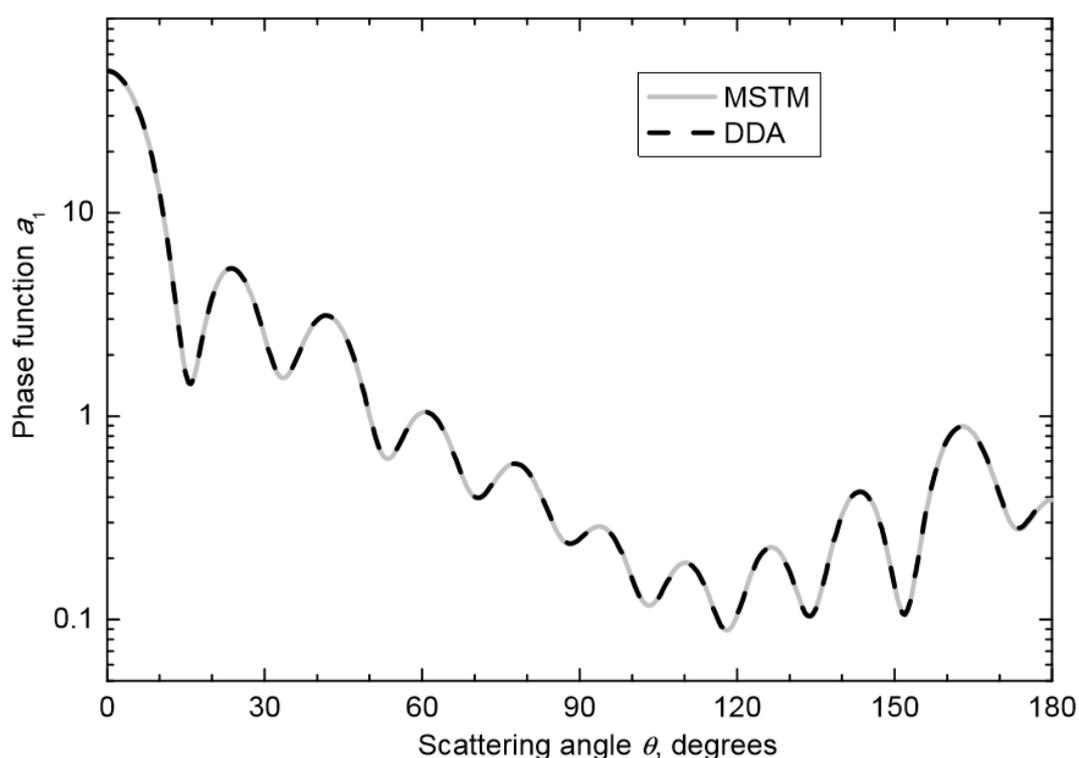


Figura 101 - Comparativo dos resultados da função de fase de espalhamento obtidos entre o software MSTM e ADDA para um cluster de 10 esferas dentro de uma esfera matriz com índice de refração de $1,33 + 0,01i$ [179].

Assim, pode se observar a robustez da metodologia dos dipolos discretos a qual pode ser utilizada para o cálculo de propriedades óticas para sistemas de partículas com geometrias arbitrárias

.

APÊNDICE H: MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

Ao analisar um determinado problema físico de interesse este usualmente pode ser detalhado em termos de expressões matemáticas as quais quando resolvidas apresentam a solução do problema. Em grande parte dos casos as expressões matemáticas obtidas constituem-se de equações diferenciais podendo elas serem ordinárias (EDO), quando existe a dependência desta com relação a apenas uma variável, ou parciais (EDP) quando há mais de uma variável envolvida [180].

Existem diversos métodos analíticos que possibilitam a resolução deste tipo de problemas, como por exemplo, a aproximação por transformadas de Laplace, por transformada de Fourier ou mesmo o método de Frobenius após a separação da EDPs em EDOs desacopladas [180]. Apesar da robustez destes métodos, eles apresentam algumas limitações quando a complexidade do problema se torna muito grande, impossibilitando a resolução por meio destes.

Desta forma foram desenvolvidos diversos métodos numéricos que possibilitaram a resolução de EDP em problemas com geometrias complexas [88]. Tais metodologias consistem na discretização do espaço geométrico sendo que este poderá ser representado por N elementos nos quais as EDP serão aplicadas. Com tal discretização obtém-se um sistema de $3N$ (para o caso tridimensional) equações diferenciais acopladas cuja solução será aproximada e obtida numericamente. A Figura 102 mostra uma imagem ilustrativa da discretização do domínio de um determinado problema utilizando-se elementos triangulares. A imagem da Figura 102 é denominada malha ou *mesh* do problema.

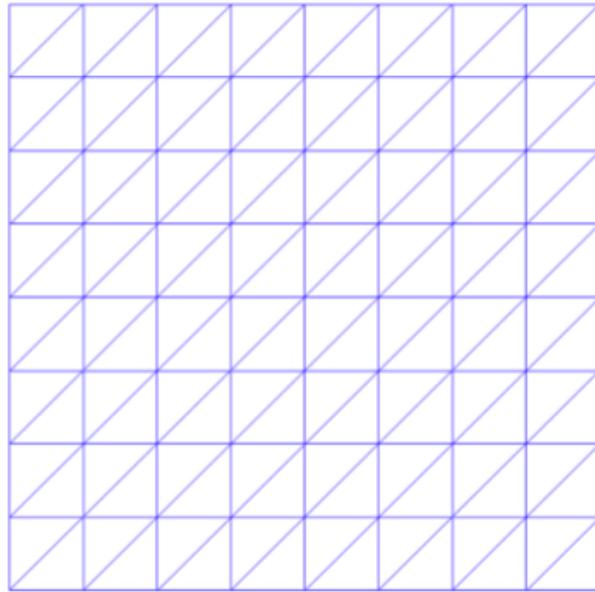


Figura 102 - Malha ou *mesh* de elementos triangulares de um domínio quadrado [70].

Neste caso (Figura 102) a aproximação a ser utilizada é denominada de método dos elementos finitos. Para se resolver qualquer EDP independente por qual metodologia, deve-se fornecer as condições iniciais e de contorno do problema de forma a se obter uma solução para tal. No método dos elementos finitos uma vez definido o problema, a EDP, a qual é basicamente a formulação do problema, transforma a equação diferencial parcial em um problema variacional [70]. Tal formulação final é denominada de forma fraca do problema. Uma vez com a forma fraca o método de elementos finitos resolve o problema variacional afim de encontrar a solução numérica do problema de interesse. A Figura 103 apresenta uma imagem ilustrativa da resolução do problema da imagem da Figura 102, o qual constitui-se um problema em 2D, definido pela equação de Poisson [70]. Pode-se observar que cada elemento apresenta uma determinada cor a qual representa a intensidade de uma determinada propriedade.

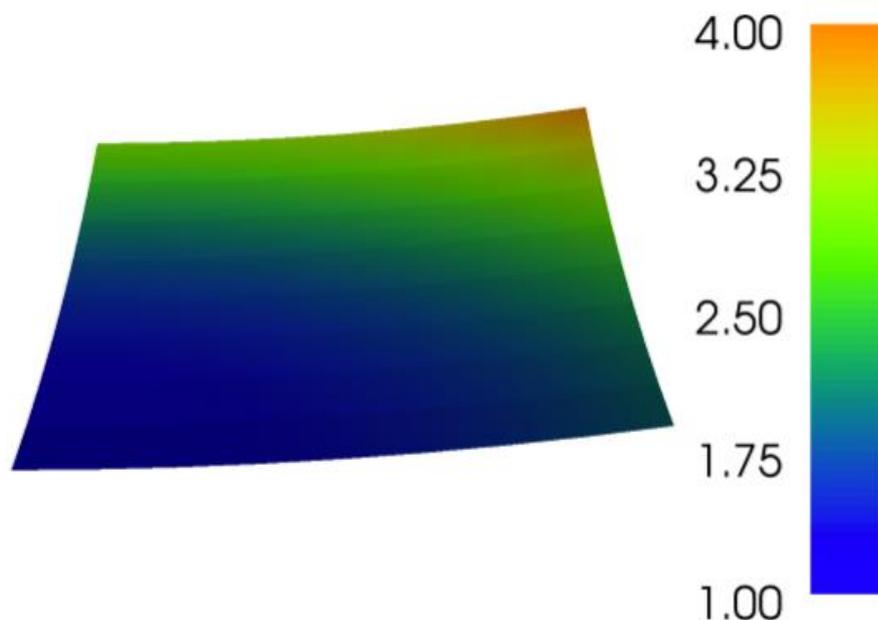


Figura 103 - Mapa de cores de propriedades obtido com o pacote FeniCS para a resolução da equação de Poisson em um domínio bidimensional utilizando-se o algoritmo da Figura 103 [70].

Existem diversos softwares comerciais ou *open source* que resolvem problemas complexos por meio do método dos elementos finitos. Recentemente, o pacote de simulação FEniCS para a linguagem Python vem sendo muito utilizado tal fim [70]. Este pacote de simulação é extremamente versátil e simples de usar podendo ser utilizado na resolução dos mais diversos problemas, como transferência de calor, elasticidade linear, dinâmica de fluídos e eletromagnetismo. Abaixo segue um exemplo de código, o qual foi utilizado para a resolução do problema das Figuras 102 e 103.

```

2 """
3
4 FEniCS tutorial demo program: Poisson equation with Dirichlet conditions
5
6 Test problem is chosen to give an exact solution at all nodes of the mesh:
7   -Laplace(u) = f    in the unit square
8
9           u = u_D    on the boundary
10  u_D = 1 + x^2 + 2y^2
11  f = -6
12 """
13 from __future__ import print_function
14 from fenics import *
15 # Create mesh and define function space
16 mesh = UnitSquareMesh(8, 8)
17 V = FunctionSpace(mesh, 'P', 1)
18 # Define boundary condition
19 u_D = Expression('1 + x[0]*x[0] + 2*x[1]*x[1]', degree=2)
20 def boundary(x, on_boundary):
21     return on_boundary
22 bc = DirichletBC(V, u_D, boundary)
23 # Define variational problem
24 u = TrialFunction(V)
25 v = TestFunction(V)
26 f = Constant(-6.0)
27 a = dot(grad(u), grad(v))*dx
28 L = f*v*dx
29 # Compute solution
30 u = Function(V)
31 solve(a == L, u, bc)
32 # Plot solution and mesh
33 plot(u)
34 plot(mesh)
35 # Save solution to file in VTK format
36 vtkfile = File('poisson/solution.pvd')
37 vtkfile << u

```

Figura 104 - Exemplo de algoritmo escrito em Python utilizando o pacote de simulação FEniCS para a resolução da equação de Poisson em um domínio bidimensional quadrado [70].

APÊNDICE I: INFLUÊNCIA DOS DESCRITORES MICROESTRUTURAIS DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HETEROGENEA NA DETERMINAÇÃO DE VOLUMES ELEMENTARES REPRESENTATIVOS DE CERÂMICAS POROSAS

Materiais heterogêneos apresentam estruturas complexas onde mais de uma fase pode estar presente. A representação e descrição destes materiais pode ser feita por meio de descritores microestruturais os quais tentam relacionar de uma forma matemática as diferentes características da estrutura destes materiais.

No caso de espumas cerâmicas, estas apresentam apenas duas fases: uma é a parte sólida a qual é composta de um ou mais materiais cerâmicos e os poros que são espaços que podem estar preenchidos de um determinado fluido ou mesmo sem nada, no caso de uma espuma cerâmica no vácuo. Para descrever tal estrutura deve-se primeiramente determinar um volume elementar representativo (VER) deste material. Tal VER pode ser utilizado para descrever o material como um todo utilizando apenas operações de translação. Adicionalmente, ele deve conter toda a informação necessário para tal. Desta forma, os descritores microestruturais de um volume elementar representativo devem ser os mesmo de um volume maior do material.

Os principais descritores microestruturais de espumas cerâmicas são:

- Quantidade relativa de fases (porosidade);
- Distribuição de probabilidade de superfície das fases, ou seja, formato do poro;
- Distribuição de tamanho de poros;
- Função de correlação de pares dos poros.

Assim, considerando-se a aproximação dos poros para a geometria esférica, apenas três descritores são necessários para caracterizar a estrutura de uma espuma cerâmica.

Para determinar a influência dos diferentes descritores microestruturais nas propriedades efetivas de espumas cerâmicas diferentes aproximações podem ser feitas. Conforme mencionado na seção 5.1 do capítulo Materiais e Métodos, a análise de apenas dois dos descritores microestruturais, distribuição de tamanho de poros e porosidade, não exige o uso de simulações numéricas diretas em volumes elementares representativos destes materiais. Porém no caso de se avaliar a influência da função de correlação de pares dos poros no desempenho térmico e mecânico, tais simulação são imprescindíveis.

Portanto, para tornar possível este tipo de avaliação foi elaborado um software na linguagem de programação Python o qual faz uso da biblioteca YADE-DEM a qual permite a simulação numérica baseado no método dos elementos discretos.

Assim, o software desenvolvido, para gerar volumes elementares representativos de espumas cerâmicas, apresenta algumas variáveis de controle: como número de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poro. Primeiramente, o programa gera uma distribuição aleatória de partículas no espaço com um determinado grau de empacotamento (porosidade) e distribuição de tamanho. Posteriormente é realizado um ensaio de compressão tri-axial do sistema o qual é compactado até atingir a porosidade desejada. Durante a compressão, dois mecanismos atuam simultaneamente para se atingir a porosidade desejada, o crescimento do poro e a movimentação espacial destes durante o ensaio. O usuário do software pode escolher qual mecanismos quer utilizar durante a simulação. No caso da presente tese, foi utilizado apenas o ensaio de compressão de forma a garantir o tamanho de poro desejado e evitar posterior transformação de escala das posições e tamanhos dos poros. Vale lembrar, que o software gera apenas o negativo da estrutura, ou seja, as partículas representam os poros.

Uma vez atingida a porosidade desejada os dados de posição do centro de cada poro e raio são exportados para serem posteriormente utilizados nas

simulações térmicas (utilizando a metodologia dos dipolos discretos) e mecânica como descrito no apêndice H.

```

from yade import pack,export

#####
###   DEFINING VARIABLES AND MATERIALS   ###
#####

# The following 5 lines will be used later for batch execution
nRead=readParamsFromTable(
    num_spheres=100,# number of spheres
    compFricDegree = 30, # contact friction during the
confining phase
    key='_packings_', # put you simulation's name here
    unknownOk=True
)
from yade.params import table

num_spheres=table.num_spheres# number of spheres
key=table.key
#the porosity we want for the packing
targetPorosity = 0.7
# initial contact friction during the confining phase (will be
decreased during the REFD compaction process)
compFricDegree = table.compFricDegree
# contact friction during the deviatoric loading
finalFricDegree = 30
# loading rate (strain rate)
rate=-0.02
# damping coefficient
damp=0.2
# we test unbalancedForce against this value in different loops
(see below)
stabilityThreshold=0.01
# contact stiffness
young=5e6
# corners of the initial packing
mn,mx=Vector3(0,0,0),Vector3(100,100,100)

## create materials for spheres and plates
O.materials.append(FrictMat (young=young,poisson=0.5,frictionAngl
e=radians(compFricDegree),density=2600,label='spheres'))
O.materials.append(FrictMat (young=young,poisson=0.5,frictionAngl
e=0,density=0,label='walls'))

```

```

## create walls around the packing
walls=aabbWalls([mn,mx],thickness=0,material='walls')
wallIds=O.bodies.append(walls)

## use a SpherePack object to generate a random loose particles
packing
sp=pack.SpherePack()

clumps=False #turn this true for the same example with clumps
#"seed" make the "random" generation always the same
sp.makeCloud(mn,mx,rMean=1,rRelFuzz=0,num=num_spheres,porosity=0
.9,seed=1)
#sp.makeCloud(mn,mx,1,0,num_spheres,False, 0.95,seed=1)
#O.bodies.append([sphere(center,rad,material='spheres') for
center,rad in sp])
#or alternatively (higher level function doing exactly the
same):
sp.toSimulation(material='spheres')

#####
###   DEFINING ENGINES   ###
#####

triax=TriaxialStressController(
    ## TriaxialStressController will be used to control stress
and strain. It controls particles size and plates positions.
    ## this control of boundary conditions was used for
instance in http://dx.doi.org/10.1016/j.ijengsci.2008.07.002
    maxMultiplier=1.+2e4/young, # spheres growing factor (fast
growth)
    finalMaxMultiplier=1.+2e3/young, # spheres growing factor
(slow growth)
    thickness = 0,
    ## switch stress/strain control using a bitmask. What is a
bitmask, huh?!
    ## Say x=1 if stress is controlled on x, else x=0. Same for
for y and z, which are 1 or 0.
    ## Then an integer uniquely defining the combination of all
these tests is: mask = x*1 + y*2 + z*4
    ## to put it differently, the mask is the integer whose
binary representation is xyz, i.e.
    ## "100" (1) means "x", "110" (3) means "x and y", "111"
(7) means "x and y and z", etc.
    stressMask = 7,
    internalCompaction=True, # If true the confining pressure
is generated by growing particles
)

newton=NewtonIntegrator(damping=damp)

O.engines=[
    ForceResetter(),

```

```

    InsertionSortCollider([Bo1_Sphere_Aabb(),Bo1_Box_Aabb()]),
    InteractionLoop(
        [Ig2_Sphere_Sphere_ScGeom(),Ig2_Box_Sphere_ScGeom()],
        [Ip2_FrictMat_FrictMat_FrictPhys()],
        [Law2_ScGeom_FrictPhys_CundallStrack()])
),
## We will use the global stiffness of each body to determine an
optimal timestep (see https://yade-
dem.org/w/images/1/1b/Chareyre&Villard2005\_licensed.pdf)

    GlobalStiffnessTimeStepper(active=1,timeStepUpdateInterval=
100,timestepSafetyCoefficient=0.8),
    triax,
    TriaxialStateRecorder(iterPeriod=100,file='WallStresses'+ta
ble.key),
    newton
]

#Display spheres with 2 colors for seeing rotations better
Gll_Sphere.stripes=0
if nRead==0: yade.qt.Controller(), yade.qt.View()

##We move to deviatoric loading, let us turn internal compaction
off to keep particles sizes constant
triax.internalCompaction=True

## Change contact friction (remember that decreasing it would
generate instantaneous instabilities)
setContactFriction(radians(finalFricDegree))

##set stress control on x and z, we will impose strain rate on y
triax.stressMask = 5
##now goal2 is the target strain rate
triax.goal2=rate
## we define the lateral stresses during the test, here the same
10kPa as for the initial confinement.
triax.goal1=-10000
triax.goal3=-10000

##we can change damping here. What is the effect in your
opinion?
newton.damping=0.1

##Save temporary state in live memory. This state will be
reloaded from the interface with the "reload" button.
O.saveTmp()

#####
###   REACHING A SPECIFIED POROSITY PRECISELY   ###
#####

import sys #this is only for the flush() below

```

```
while triax.porosity>targetPorosity:
    ## we decrease friction value and apply it to all the
bodies and contacts
    compFricDegree = 0.95*compFricDegree
    setContactFriction(radians(compFricDegree))
    print "\r Friction: ",compFricDegree,"
porosity:",triax.porosity,
    sys.stdout.flush()
    ## while we run steps, triax will tend to grow particles as
the packing
    ## keeps shrinking as a consequence of decreasing friction.
Consequently
    ## porosity will decrease
    O.run(500,1)

#O.save('compactedState'+key+'.yade.gz')
#print "###    Compacted state saved    ###"

export.textExt('30% porosity 1 um',format = 'x_y_z_r',mask=-
1,attrs=[])
```

APÊNDICE J: METODOLOGIA PARA ESTIMAR OS PARÂMETROS TERMOTICOS DE ESTRUTURAS LAMELARES

Para avaliar os parâmetros termoticos dos refratários bio-inspirados afim de estimar seu desempenho térmico em altas temperaturas, aproximou-se o volume elementar representativo (VER) destes materiais a uma estrutura lamelar. A Figura 105 apresenta o modelo geométrico representativo do VER dos refratários bio-inspirados.

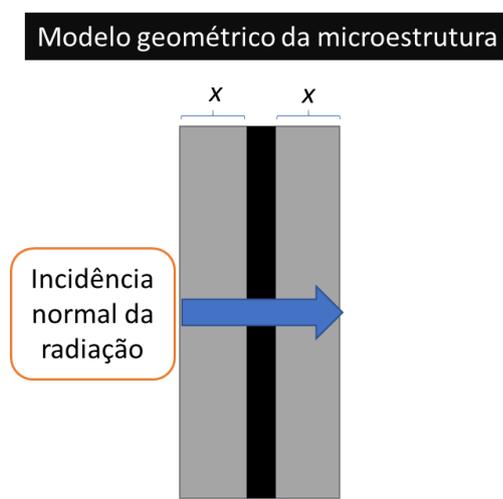


Figura 105 -Volume elementar representativo dos refratários bio-inspirados de forma a se obter as propriedades termoticas destes.

Uma vez definido o VER desses materiais, parte-se para a definição da aproximação teórica do fenômeno físico, ou seja, a interação da radiação com a matéria. Existem diversas aproximações que podem ser utilizadas para tal fim sendo que a mais comum e simples, porém robusta, é baseada nas equações de Fresnel no limite da ótica geométrica [29]. A Figura 106 apresenta o equacionamento da teoria de Fresnel para a reflexão, absorção e transmissão

de uma onda eletromagnética com determinado comprimento de onda, ou seja, frequência, em uma superfície entre dois materiais dielétricos.

Balanco de energia

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1$$

Refletividade

$$R(\lambda) = r^2(\lambda)$$

Transmissão

$$T(\lambda) = t^2(\lambda) \frac{n_2(\lambda) \cos \theta_t(\lambda)}{n_1(\lambda) \cos \theta_i}$$

Figura 106 - Modelagem matemática da teoria de Fresnel onde $R(\lambda)$, $A(\lambda)$ e $T(\lambda)$ são as parcelas de energia da parte refletida, absorvida e transmitida da onda eletromagnética com comprimento de onda λ .

No caso de uma estrutura lamelar, as equações apresentadas no quadro da Figura 106 podem ser aplicadas sucessivamente a fim de se obter a resposta da interação da radiação com a estrutura multicamadas. Entretanto, esta resposta será dependente do comprimento de onda considerado. A fim de contornar esta limitação inerente da aproximação teórica, criou-se dois índices: a reflexão e transmissão cumulativas. Estes índices, cujo procedimento de cálculo pode ser visualizado na Figura 107, levam em consideração a faixa de comprimento de onda entre 0,7 e 2,5 μm para cálculo, a qual corresponde a 95 % da energia radiante emitida por um corpo negro em temperaturas acima de 1000 °C.

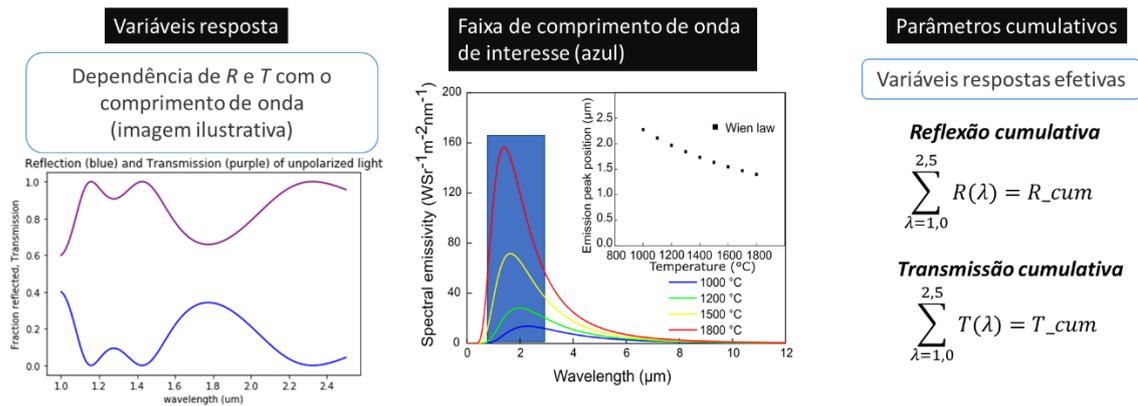


Figura 107 - Metodologia de cálculo de propriedades termoticas de estruturas lamelares lavando-se em consideração faixas de comprimento de onda.

Abaixo, seguem os programas de computador elaborados na linguagem de programação Python que foram utilizado para a aferição das propriedades termoticas dos volumes elementares representativos dos refratários bio-inspirados.

Programa para o cálculo da refletância e transmitância cumulativas do volume elementar representativo de refratário bio-inspirados.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Jun  1 11:47:49 2017

@author: Pedro Ivo
"""

from __future__ import division, print_function, absolute_import

from tmm import (coh_tmm, unpolarized_RT, ellips,
                 position_resolved,
                 find_in_structure_with_inf)
```

```

from numpy import pi, linspace, inf, array
import numpy as np
from scipy.interpolate import interp1d
import matplotlib.pyplot as plt

try:
    import colorpy.illuminants
    import colorpy.colormodels
    from . import color
    colors_were_imported = True
except ImportError:
    # without colorpy, you can't run sample5(), but everything
    else is fine.
    colors_were_imported = False

# "5 * degree" is 5 degrees expressed in radians
# "1.2 / degree" is 1.2 radians expressed in degrees
degree = pi/180

#materials refractive index
#zirconia
al2o3_data=array([[700, 1.76+0.04j],
                  [1000, 1.76+0.04j],
                  [1500, 1.76+0.04j],
                  [2000, 1.76+0.04j],
                  [2500, 1.76+0.04j],
                  [3000, 1.76+0.04j],
                  [3500, 1.76+0.04j],
                  [4000, 1.76+0.04j],
                  [4500, 1.76+0.04j],
                  [5000, 1.76+0.04j]])
al2o3=interp1d(al2o3_data[:,0].real,
               al2o3_data[:,1],kind='quadratic')

#silica
air_data=array([[700, 1],
                [1000, 1],
                [1500, 1],
                [2000, 1],
                [2500, 1],
                [3000, 1],
                [3500, 1],
                [4000, 1],
                [4500, 1],
                [5000, 1]])
air=interp1d(air_data[:,0].real,
             air_data[:,1],kind='quadratic')

espes1=linspace(200,10000,num=109)
espes2=linspace(200,10000,num=109)
optimiz=[]

```

```

# list of wavelebgths in nm
lambda_list = linspace(1000, 2500, num=1000)

# initialize lists of y-values to plot

R_cum=0
R_cum_list=[]
T_cum=0
T_cum_list=[]
for i in range(len(espes1)):
    for j in range(len(espes2)):
        # print(i,j)
        Rnorm = []
        T_list=[]
        # list of layer thicknesses in nm
        d_list = [inf, espes1[i], espes2[j], espes1[i], inf]
        for lambda_vac in lambda_list:
            # list of refractive indices
            n_list =
[1,al2o3(lambda_vac),air(lambda_vac),al2o3(lambda_vac),1]
            R_cum=R_cum+coh_tmm('s', n_list,
d_list,0,lambda_vac)['R']
            T_cum=T_cum+coh_tmm('s', n_list,
d_list,0,lambda_vac)['T']

optimiz.append([espes1[i],espes2[j],R_cum.real,T_cum.real])
            R_cum_list.append(R_cum)
            T_cum_list.append(T_cum)
            R_cum=0
            T_cum=0

np.savetxt("optimum_air_al2o3.csv",optimiz,delimiter=";")
print(max(R_cum_list),R_cum_list.index(max(R_cum_list)),len(R_cu
m_list))
print(min(T_cum_list),T_cum_list.index(min(T_cum_list)))

```

Programa para determinação da espessura mínima do refratário bio-inspirado para leva a extinção de 90 % da intensidade transmitida.

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Jun  1 11:47:49 2017

@author: Pedro Ivo

```

```

Program: minimum thickness for light extinction
"""

from __future__ import division, print_function, absolute_import

from tmm import (coh_tmm, unpolarized_RT, ellips,
                 position_resolved,
                 find_in_structure_with_inf)

from numpy import pi, linspace, inf, array
from scipy.interpolate import interp1d
import matplotlib.pyplot as plt

try:
    import colorpy.illuminants
    import colorpy.colormodels
    from . import color
    colors_were_imported = True
except ImportError:
    # without colorpy, you can't run sample5(), but everything
    else is fine.
    colors_were_imported = False

'''
xtal=[1,2,3,4,5,6]
xtal.insert(-1,15)
xtal.insert(-1,16)
print(xtal)

'''

# "5 * degree" is 5 degrees expressed in radians
# "1.2 / degree" is 1.2 radians expressed in degrees
degree = pi/180

#materials refractive index
#alumina
al2o3_data=array([[700, 1.76+0.04j],
                  [1000, 1.76+0.04j],
                  [1500, 1.76+0.04j],
                  [2000, 1.76+0.04j],
                  [2500, 1.76+0.04j],
                  [3000, 1.76+0.04j],
                  [3500, 1.76+0.04j],
                  [4000, 1.76+0.04j],
                  [4500, 1.76+0.04j],
                  [5000, 1.76+0.04j]])
al2o3=interp1d(al2o3_data[:,0].real,
               al2o3_data[:,1],kind='quadratic')

#silica
sio2_data=array([[700, 1.5+0.004j],
                 [1000, 1.45+0.004j],
                 [1500, 1.44+0.004j],

```

```

        [2000, 1.44+0.004j],
        [2500, 1.43+0.004j],
        [3000, 1.42+0.004j],
        [3500, 1.41+0.004j],
        [4000, 1.40+0.004j],
        [4500, 1.38+0.004j],
        [5000, 1.34+0.004j]])
sio2=interp1d(sio2_data[:,0].real,
              sio2_data[:,1],kind='quadratic')

espes1=linspace(0,1,num=10)

# list of wavelebgths in nm
lambda_list = linspace(1000, 2500, num=1000)

# initialize lists of y-values to plot
w_v=700
T_cum=0
#print(coh_tmm('s', n_list, d_list,0,1650) ['T'])
d_list = [inf, 600,100, 600, inf]
n_list = [1,al2o3(w_v),sio2(w_v),al2o3(w_v),1]

for i in range(len(espes1)):
    T_cum=0
    k=0
    for j in range(len(lambda_list)):
        T_cum=coh_tmm('s', n_list, d_list,0,1650) ['T']+T_cum
        w_v=700+1.5
        k+=1

    print(T_cum,k)
    d_list.insert(-1,100)
    d_list.insert(-1,600)
    n_list.insert(-1,sio2(w_v))
    n_list.insert(-1,al2o3(w_v))
    print(n_list,d_list)

```

Programa para determinação da influência da aleatoriedade da espessura das lamelas do refratário bio-inspirado na refletividade e transmitância cumulativas.

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Jun  1 11:47:49 2017

@author: Pedro Ivo

```

```

Program: Influence of stochastic lamella thickness on the
reflectivity
"""

from __future__ import division, print_function, absolute_import

from tmm import (coh_tmm, unpolarized_RT, ellips,
                 position_resolved,
                 find_in_structure_with_inf)

from numpy import pi, linspace, inf, array
import numpy as np
import random as rnd
from scipy.interpolate import interp1d
import matplotlib.pyplot as plt

try:
    import colorpy.illuminants
    import colorpy.colormodels
    from . import color
    colors_were_imported = True
except ImportError:
    # without colorpy, you can't run sample5(), but everything
    else is fine.
    colors_were_imported = False

'''
xtal=[1,2,3,4,5,6]
xtal.insert(-1,15)
xtal.insert(-1,16)
print(xtal)

'''

# "5 * degree" is 5 degrees expressed in radians
# "1.2 / degree" is 1.2 radians expressed in degrees
degree = pi/180

#materials refractive index
#alumina
al2o3_data=array([[700, 1.76+0.0j],
                 [1000, 1.76+0.0001j],
                 [1500, 1.76+0.0001j],
                 [2000, 1.76+0.0002j],
                 [2500, 1.76+0.0002j],
                 [3000, 1.76+0.0003j],
                 [3500, 1.76+0.0j],
                 [4000, 1.76+0.0j],
                 [4500, 1.76+0.0003j],
                 [5000, 1.76+0.0004j]])
al2o3=interp1d(al2o3_data[:,0].real,
               al2o3_data[:,1],kind='quadratic')

#borato de alumÃnio

```

```

bor_data=array([[700, 1.68+0.0j],
               [1000, 1.68+0.0j],
               [1500, 1.68+0.0j],
               [2000, 1.68+0.0j],
               [2500, 1.68+0.0j],
               [3000, 1.68+0.0j],
               [3500, 1.68+0.0j],
               [4000, 1.68+0.0j],
               [4500, 1.68+0.0j],
               [5000, 1.68+0.0j]])
bor=interp1d(bor_data[:,0].real,
             bor_data[:,1],kind='quadratic')

#counter
inter=linspace(0,1,num=20)

# list of wavelebgths in nm
lambda_list = linspace(1000, 2500, num=1500)

# initialize lists of y-values to plot
w_v=1650
T_cum=0
#print(coh_tmm('s', n_list, d_list,0,1650) ['T'])
d_list = [inf, 1000,100, 1000, inf]
n_list = [1,al2o3(w_v),bor(w_v),al2o3(w_v),1]
opt=[]
for i in range(len(inter)):
    T_cum=0
    k=0
    for j in range(len(lambda_list)):
        T_cum=coh_tmm('s', n_list, d_list,0,1650) ['R']+T_cum
        k+=1

    print(T_cum,k)

    espes1=rnd.gauss(1000,200)
    espes2=rnd.gauss(100,20)
    d_list.insert(-1,espes2)
    d_list.insert(-1,espes1)
    n_list.insert(-1,bor(w_v))
    n_list.insert(-1,al2o3(w_v))
    opt.append([espes1,espes2,T_cum])
    print(n_list,d_list)

np.savetxt("Tversusdepthstochastic.csv",opt,delimiter=";")

```

Programa para determinação da transmitância e refletância cumulativas do refratário bio-inspirado considerando um design de experimentos fatorial completo.

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Wed Jun  7 11:06:59 2017

@author: Pedro Ivo

Program: complete factorial lamellar structure reflectivity
optimization
"""

from __future__ import division, print_function, absolute_import

from tmm import (coh_tmm, unpolarized_RT, ellips,
                 position_resolved,
                 find_in_structure_with_inf)

from numpy import pi, linspace, inf, array
import numpy as np
from scipy.interpolate import interp1d
import matplotlib.pyplot as plt

try:
    import colorpy.illuminants
    import colorpy.colormodels
    from . import color
    colors_were_imported = True
except ImportError:
    # without colorpy, you can't run sample5(), but everything
    else is fine.
    colors_were_imported = False

# "5 * degree" is 5 degrees expressed in radians
# "1.2 / degree" is 1.2 radians expressed in degrees
degree = pi/180

material=[]
#materials refractive index
#alumina
al2o3_data=array([[700, 1.76+0.04j],
                  [1000, 1.76+0.04j],
                  [1500, 1.76+0.04j],
                  [2000, 1.76+0.04j],
                  [2500, 1.76+0.04j],
                  [3000, 1.76+0.04j],

```

```

        [3500, 1.76+0.04j],
        [4000, 1.76+0.04j],
        [4500, 1.76+0.04j],
        [5000, 1.76+0.04j]])
al2o3=interp1d(al2o3_data[:,0].real,
               al2o3_data[:,1],kind='quadratic')
mat1=al2o3
material.append(mat1)

#silica
sio2_data=array([[700, 1.5+0.004j],
                 [1000, 1.45+0.004j],
                 [1500, 1.44+0.004j],
                 [2000, 1.44+0.004j],
                 [2500, 1.43+0.004j],
                 [3000, 1.42+0.004j],
                 [3500, 1.41+0.004j],
                 [4000, 1.40+0.004j],
                 [4500, 1.38+0.004j],
                 [5000, 1.34+0.004j]])
sio2=interp1d(sio2_data[:,0].real,
              sio2_data[:,1],kind='quadratic')
mat2=sio2
material.append(mat2)

#sic
sic_data=array([[700, 2.62+0.6j],
                [1000, 2.58+0.6j],
                [1500, 2.58+0.6j],
                [2000, 2.58+0.6j],
                [2500, 2.58+0.6j],
                [3000, 2.58+0.6j],
                [3500, 2.58+0.6j],
                [4000, 2.58+0.6j],
                [4500, 2.58+0.6j],
                [5000, 2.58+0.6j]])
sic=interp1d(sic_data[:,0].real,
             sic_data[:,1],kind='quadratic')
mat3=sic
material.append(mat3)

#zirconia
zro2_data=array([[700, 2.15+0.0j],
                 [1000, 2.13+0.0j],
                 [1500, 2.11+0.0j],
                 [2000, 2.1+0.0j],
                 [2500, 2.1+0.0j],
                 [3000, 2.08+0.0j],
                 [3500, 2.08+0.0j],
                 [4000, 2.07+0.0j],
                 [4500, 2.03+0.0j],

```

```

                [5000, 2.0+0.0j]])
zro2=interp1d(zro2_data[:,0].real,
              zro2_data[:,1],kind='quadratic')
mat4=zro2
material.append(mat4)

#mulita
mul_data=array([[700, 1.65+0.0j],
               [1000, 1.65+0.0j],
               [1500, 1.65+0.0j],
               [2000, 1.65+0.0j],
               [2500, 1.65+0.0j],
               [3000, 1.65+0.0j],
               [3500, 1.65+0.0j],
               [4000, 1.65+0.0j],
               [4500, 1.65+0.0j],
               [5000, 1.65+0.0j]])
mul=interp1d(mul_data[:,0].real,
             mul_data[:,1],kind='quadratic')
mat5=mul
material.append(mat5)

#Espin lio
esp_data=array([[700, 1.72+0.0j],
               [1000, 1.7+0.0j],
               [1500, 1.69+0.0j],
               [2000, 1.68+0.0j],
               [2500, 1.67+0.0j],
               [3000, 1.66+0.0j],
               [3500, 1.65+0.0j],
               [4000, 1.63+0.0j],
               [4500, 1.61+0.0j],
               [5000, 1.59+0.0j]])
esp=interp1d(esp_data[:,0].real,
            esp_data[:,1],kind='quadratic')
material.append(esp)

#borato de alumínio
bor_data=array([[700, 1.68+0.0j],
               [1000, 1.68+0.0j],
               [1500, 1.68+0.0j],
               [2000, 1.68+0.0j],
               [2500, 1.68+0.0j],
               [3000, 1.68+0.0j],
               [3500, 1.68+0.0j],
               [4000, 1.68+0.0j],
               [4500, 1.68+0.0j],
               [5000, 1.68+0.0j]])
bor=interp1d(bor_data[:,0].real,
            bor_data[:,1],kind='quadratic')
material.append(bor)

```

```

# list of layer thicknesses in nm

refrac=[]
espes1=linspace(200,1000,num=9)
espes2=linspace(10,200,num=20)

# list of wavelebgths in nm
lambda_list = linspace(1000, 2500, num=1000)

# initialize lists of y-values to plot

for h in range(len(espes1)):
    for l in range(len(espes2)):
        d_list = [inf, espes1[h], espes2[l],espes1[h], inf]
        for i in range(len(material)):
            for j in range(len(material)):
                Rnorm = []
                R_cum=0
                for lambda_vac in lambda_list:
                    # list of refractive indices
                    n_list=[1,
material[i](lambda_vac),material[j](lambda_vac),
                    material[i](lambda_vac),1]
                    R_cum=R_cum+coh_tmm('s', n_list,
d_list,0,lambda_vac) ['R']

refrac.append([espes1[h],espes2[l],material[i](1000).real,
material[j](1000).real,R_cum.real])

np.savetxt("refractivecompleto.csv",refrac,delimiter=";")

```

APÊNDICE K: SOFTWARE DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DIRETA DE VOLUMES ELEMENTARES REPRESENTATIVOS DE ESTRUTURAS CERÂMICAS POROSAS BASEADA NO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS PARA AVALIAR PROPRIEDADES MACRO MECÂNICAS DESTES MATERIAIS

O software para obtenção de propriedades mecânicas de estruturas porosas pela simulação direta de volumes elementares representativos foi desenvolvido na linguagem de programação Python com o uso do pacote de resolução de equações diferenciais parciais FEniCS (apêndice H) baseado no método dos elementos finitos. O código utilizado para estimar propriedades mecânicas de um volume elementar representativo de uma espuma cerâmica de alumina com porosidade de cerca de 19 % e 137 poros com diâmetro de 9 μm segue abaixo. Detalhes sobre as equações utilizadas no programa podem ser encontradas na secção 5.4.2 do capítulo Materiais e Métodos.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Fri Aug  4 15:55:18 2017

@author: pedro
"""
from fenics import*
from mshr import*

set_log_level(1)

#Scaled variables
L=64.25606
W=64.25606
YM=416e9
PSR=0.25
VOLM=257e9
lambda_ =YM*(PSR/((1+PSR)*(1-2*PSR)))
mu=(VOLM - lambda_)*1.5
t=0
T_total=1.0
N=100
dt=T_total/N
#elementar volume lattice length

#elementar volume geometry and mesh
```

```
ver=Box(Point(-0.15639,-0.15639,-  
0.15639),Point(64.0737,64.0737,64.0737))  
'''  
Sphere0=Sphere(Point(49.2783,22.0623,10.1696),4.5)  
Sphere1=Sphere(Point(54.773,37.8933,13.5804),4.5)  
Sphere2=Sphere(Point(27.3203,30.3252,25.2098),4.5)  
Sphere3=Sphere(Point(20.2109,35.1145,55.5175),4.5)  
Sphere4=Sphere(Point(44.418,22.9585,30.9104),4.5)  
Sphere5=Sphere(Point(31.859,53.4518,53.2285),4.5)  
Sphere6=Sphere(Point(45.3697,30.1479,37.4108),4.5)  
Sphere7=Sphere(Point(6.8834,53.8322,11.3943),4.5)  
Sphere8=Sphere(Point(53.1603,48.9368,20.1333),4.5)  
Sphere9=Sphere(Point(54.5339,35.5835,55.2483),4.5)  
Sphere10=Sphere(Point(14.2552,18.7259,59.1089),4.5)  
Sphere11=Sphere(Point(49.6222,31.4224,19.6782),4.5)  
Sphere12=Sphere(Point(35.0379,37.8412,28.4506),4.5)  
Sphere13=Sphere(Point(30.0734,10.8123,36.7589),4.5)  
Sphere14=Sphere(Point(9.08734,12.2465,35.8539),4.5)  
Sphere15=Sphere(Point(28.6338,25.2538,56.8526),4.5)  
Sphere16=Sphere(Point(40.307,42.9877,49.5275),4.5)  
Sphere17=Sphere(Point(18.4456,41.3962,39.4068),4.5)  
Sphere18=Sphere(Point(53.4235,5.39355,5.35925),4.5)  
Sphere19=Sphere(Point(53.0385,46.2314,35.1742),4.5)  
Sphere20=Sphere(Point(23.7895,33.8234,40.3411),4.5)  
Sphere21=Sphere(Point(58.4098,39.8471,43.67),4.5)  
Sphere22=Sphere(Point(21.7459,13.9977,7.51161),4.5)  
Sphere23=Sphere(Point(23.859,34.2269,12.0548),4.5)  
Sphere24=Sphere(Point(14.9592,46.6176,48.8055),4.5)  
Sphere25=Sphere(Point(23.2859,6.94523,16.8637),4.5)  
Sphere26=Sphere(Point(8.2434,43.7133,20.7831),4.5)  
Sphere27=Sphere(Point(20.4478,43.7232,58.8107),4.5)  
Sphere28=Sphere(Point(34.3541,50.9776,14.8062),4.5)  
Sphere29=Sphere(Point(26.314,23.4858,44.8855),4.5)  
Sphere30=Sphere(Point(8.44558,22.5699,7.06045),4.5)  
Sphere31=Sphere(Point(28.4454,54.3326,43.1956),4.5)  
Sphere32=Sphere(Point(45.2007,5.39562,50.4273),4.5)  
Sphere33=Sphere(Point(44.3956,42.5296,23.6141),4.5)  
Sphere34=Sphere(Point(40.9481,57.6086,49.5726),4.5)  
Sphere35=Sphere(Point(14.383,33.7974,46.6999),4.5)  
Sphere36=Sphere(Point(10.2633,17.3945,19.3062),4.5)  
Sphere37=Sphere(Point(42.6149,20.1161,22.0241),4.5)  
Sphere38=Sphere(Point(32.0168,30.9606,36.9893),4.5)  
Sphere39=Sphere(Point(28.8127,35.0711,49.3308),4.5)  
Sphere40=Sphere(Point(26.463,18.7949,34.079),4.5)  
Sphere41=Sphere(Point(17.3126,23.2102,37.5061),4.5)  
Sphere42=Sphere(Point(7.07035,12.4871,54.3983),4.5)  
Sphere43=Sphere(Point(44.1375,56.2707,26.5745),4.5)  
Sphere44=Sphere(Point(15.7741,40.5851,7.53909),4.5)  
Sphere45=Sphere(Point(56.4276,18.6285,27.2026),4.5)  
Sphere46=Sphere(Point(13.7816,16.2056,46.2667),4.5)  
Sphere47=Sphere(Point(46.9865,54.4549,11.879),4.5)  
Sphere48=Sphere(Point(45.2931,13.0471,55.7907),4.5)  
Sphere49=Sphere(Point(28.6156,25.2824,7.02612),4.5)
```

Sphere50=Sphere(Point(57.386,18.9196,13.6677),4.5)
Sphere51=Sphere(Point(28.4343,12.5085,46.6974),4.5)
Sphere52=Sphere(Point(54.1225,11.9847,36.3173),4.5)
Sphere53=Sphere(Point(17.2934,28.5446,8.3281),4.5)
Sphere54=Sphere(Point(21.0071,8.60757,40.0458),4.5)
Sphere55=Sphere(Point(18.6167,5.0406,55.8009),4.5)
Sphere56=Sphere(Point(47.1426,59.1818,55.9648),4.5)
Sphere57=Sphere(Point(9.83589,46.9213,40.5841),4.5)
Sphere58=Sphere(Point(12.7239,58.7696,46.295),4.5)
Sphere59=Sphere(Point(35.5088,20.3948,10.15),4.5)
Sphere60=Sphere(Point(44.3778,10.1838,26.9747),4.5)
Sphere61=Sphere(Point(7.991,57.8307,54.1216),4.5)
Sphere62=Sphere(Point(23.4917,54.1047,29.6114),4.5)
Sphere63=Sphere(Point(5.8732,26.9631,40.5725),4.5)
Sphere64=Sphere(Point(5.09465,27.6463,51.6),4.5)
Sphere65=Sphere(Point(59.1933,58.2747,59.3737),4.5)
Sphere66=Sphere(Point(31.2887,49.9421,33.4098),4.5)
Sphere67=Sphere(Point(29.0473,41.0975,16.9073),4.5)
Sphere68=Sphere(Point(57.6144,54.5963,26.9815),4.5)
Sphere69=Sphere(Point(49.0386,46.8545,53.4016),4.5)
Sphere70=Sphere(Point(36.61,47.788,5.79324),4.5)
Sphere71=Sphere(Point(13.2157,9.07935,11.0293),4.5)
Sphere72=Sphere(Point(18.9761,47.0097,21.5489),4.5)
Sphere73=Sphere(Point(22.9799,17.6752,55.2469),4.5)
Sphere74=Sphere(Point(54.8933,22.0507,56.7306),4.5)
Sphere75=Sphere(Point(50.18,30.8993,46.3347),4.5)
Sphere76=Sphere(Point(54.8972,45.3373,4.95168),4.5)
Sphere77=Sphere(Point(50.6246,8.09602,17.1253),4.5)
Sphere78=Sphere(Point(48.9185,16.7087,46.2579),4.5)
Sphere79=Sphere(Point(4.76908,26.3287,19.7783),4.5)
Sphere80=Sphere(Point(53.0358,27.0551,27.1504),4.5)
Sphere81=Sphere(Point(15.4756,30.8955,25.2465),4.5)
Sphere82=Sphere(Point(56.9305,9.15433,59.1905),4.5)
Sphere83=Sphere(Point(36.1316,32.0814,15.7065),4.5)
Sphere84=Sphere(Point(34.7675,8.76659,23.668),4.5)
Sphere85=Sphere(Point(24.8987,56.9181,11.3833),4.5)
Sphere86=Sphere(Point(37.6942,20.1475,53.0115),4.5)
Sphere87=Sphere(Point(56.3032,57.7088,49.4995),4.5)
Sphere88=Sphere(Point(35.3641,16.3487,30.5633),4.5)
Sphere89=Sphere(Point(8.38815,52.9231,28.978),4.5)
Sphere90=Sphere(Point(15.5238,50.5711,8.66082),4.5)
Sphere91=Sphere(Point(27.8753,5.12365,53.7567),4.5)
Sphere92=Sphere(Point(4.67365,35.1592,13.7139),4.5)
Sphere93=Sphere(Point(45.553,34.4578,59.2679),4.5)
Sphere94=Sphere(Point(37.4334,14.4207,44.2306),4.5)
Sphere95=Sphere(Point(25.0717,58.7414,56.9914),4.5)
Sphere96=Sphere(Point(11.1873,4.54361,21.7997),4.5)
Sphere97=Sphere(Point(19.0719,56.5123,39.7933),4.5)
Sphere98=Sphere(Point(25.4397,18.9459,17.7476),4.5)
Sphere99=Sphere(Point(30.5137,56.8386,20.7585),4.5)
Sphere100=Sphere(Point(56.2293,5.2187,26.7254),4.5)
Sphere101=Sphere(Point(18.5405,10.4251,24.7727),4.5)

```

Sphere102=Sphere(Point(35.1955,10.5865,13.8511),4.5)
Sphere103=Sphere(Point(57.7439,41.8593,28.6698),4.5)
Sphere104=Sphere(Point(50.2875,56.9494,41.8187),4.5)
Sphere105=Sphere(Point(38.5343,24.0515,43.3528),4.5)
Sphere106=Sphere(Point(34.7544,33.4118,4.67471),4.5)
Sphere107=Sphere(Point(31.1906,39.5048,58.2006),4.5)
Sphere108=Sphere(Point(6.66101,33.3462,26.4932),4.5)
Sphere109=Sphere(Point(46.449,42.0553,41.0065),4.5)
Sphere110=Sphere(Point(35.8442,5.34228,58.0318),4.5)
Sphere111=Sphere(Point(40.4576,4.83419,37.5133),4.5)
Sphere112=Sphere(Point(6.93892,41.7381,59.3959),4.5)
Sphere113=Sphere(Point(17.049,46.9075,31.0481),4.5)
Sphere114=Sphere(Point(56.9208,31.6441,6.63517),4.5)
Sphere115=Sphere(Point(5.82673,36.2481,48.8889),4.5)
Sphere116=Sphere(Point(4.67827,38.5676,34.81),4.5)
Sphere117=Sphere(Point(29.8969,6.95639,5.75486),4.5)
Sphere118=Sphere(Point(59.3656,24.8313,44.4554),4.5)
Sphere119=Sphere(Point(37.0747,58.7654,9.20681),4.5)
Sphere120=Sphere(Point(37.6198,56.5019,32.8234),4.5)
Sphere121=Sphere(Point(8.17486,31.9263,58.9327),4.5)
Sphere122=Sphere(Point(4.69552,47.0695,51.4239),4.5)
Sphere123=Sphere(Point(40.8516,12.9937,5.36523),4.5)
Sphere124=Sphere(Point(4.61955,6.29404,11.3743),4.5)
Sphere125=Sphere(Point(31.951,41.4314,36.7871),4.5)
Sphere126=Sphere(Point(14.3516,57.5522,18.3117),4.5)
Sphere127=Sphere(Point(59.1135,53.2369,8.58559),4.5)
Sphere128=Sphere(Point(52.9796,8.28784,45.586),4.5)
Sphere129=Sphere(Point(13.317,6.231,45.3998),4.5)
Sphere130=Sphere(Point(5.83896,22.4418,30.5843),4.5)
Sphere131=Sphere(Point(24.788,42.6123,5.06231),4.5)
Sphere132=Sphere(Point(46.4272,34.1848,11.0515),4.5)
Sphere133=Sphere(Point(58.8848,58.1316,16.8298),4.5)
Sphere134=Sphere(Point(5.72131,57.457,36.3865),4.5)
Sphere135=Sphere(Point(58.7832,46.2285,57.8672),4.5)
Sphere136=Sphere(Point(38.44,30.7231,53.0507),4.5)
''''
#reduz o raio em 10% no valor do raio
Sphere0=Sphere(Point(49.2783,22.0623,10.1696),4.05)
Sphere1=Sphere(Point(54.773,37.8933,13.5804),4.05)
Sphere2=Sphere(Point(27.3203,30.3252,25.2098),4.05)
Sphere3=Sphere(Point(20.2109,35.1145,55.5175),4.05)
Sphere4=Sphere(Point(44.418,22.9585,30.9104),4.05)
Sphere5=Sphere(Point(31.859,53.4518,53.2285),4.05)
Sphere6=Sphere(Point(45.3697,30.1479,37.4108),4.05)
Sphere7=Sphere(Point(6.8834,53.8322,11.3943),4.05)
Sphere8=Sphere(Point(53.1603,48.9368,20.1333),4.05)
Sphere9=Sphere(Point(54.5339,35.5835,55.2483),4.05)
Sphere10=Sphere(Point(14.2552,18.7259,59.1089),4.05)
Sphere11=Sphere(Point(49.6222,31.4224,19.6782),4.05)
Sphere12=Sphere(Point(35.0379,37.8412,28.4506),4.05)
Sphere13=Sphere(Point(30.0734,10.8123,36.7589),4.05)
Sphere14=Sphere(Point(9.08734,12.2465,35.8539),4.05)
Sphere15=Sphere(Point(28.6338,25.2538,56.8526),4.05)

```

Sphere16=Sphere (Point (40.307,42.9877,49.5275) , 4.05)
 Sphere17=Sphere (Point (18.4456,41.3962,39.4068) , 4.05)
 Sphere18=Sphere (Point (53.4235,5.39355,5.35925) , 4.05)
 Sphere19=Sphere (Point (53.0385,46.2314,35.1742) , 4.05)
 Sphere20=Sphere (Point (23.7895,33.8234,40.3411) , 4.05)
 Sphere21=Sphere (Point (58.4098,39.8471,43.67) , 4.05)
 Sphere22=Sphere (Point (21.7459,13.9977,7.51161) , 4.05)
 Sphere23=Sphere (Point (23.859,34.2269,12.0548) , 4.05)
 Sphere24=Sphere (Point (14.9592,46.6176,48.8055) , 4.05)
 Sphere25=Sphere (Point (23.2859,6.94523,16.8637) , 4.05)
 Sphere26=Sphere (Point (8.2434,43.7133,20.7831) , 4.05)
 Sphere27=Sphere (Point (20.4478,43.7232,58.8107) , 4.05)
 Sphere28=Sphere (Point (34.3541,50.9776,14.8062) , 4.05)
 Sphere29=Sphere (Point (26.314,23.4858,44.8855) , 4.05)
 Sphere30=Sphere (Point (8.44558,22.5699,7.06045) , 4.05)
 Sphere31=Sphere (Point (28.4454,54.3326,43.1956) , 4.05)
 Sphere32=Sphere (Point (45.2007,5.39562,50.4273) , 4.05)
 Sphere33=Sphere (Point (44.3956,42.5296,23.6141) , 4.05)
 Sphere34=Sphere (Point (40.9481,57.6086,49.5726) , 4.05)
 Sphere35=Sphere (Point (14.383,33.7974,46.6999) , 4.05)
 Sphere36=Sphere (Point (10.2633,17.3945,19.3062) , 4.05)
 Sphere37=Sphere (Point (42.6149,20.1161,22.0241) , 4.05)
 Sphere38=Sphere (Point (32.0168,30.9606,36.9893) , 4.05)
 Sphere39=Sphere (Point (28.8127,35.0711,49.3308) , 4.05)
 Sphere40=Sphere (Point (26.463,18.7949,34.079) , 4.05)
 Sphere41=Sphere (Point (17.3126,23.2102,37.5061) , 4.05)
 Sphere42=Sphere (Point (7.07035,12.4871,54.3983) , 4.05)
 Sphere43=Sphere (Point (44.1375,56.2707,26.5745) , 4.05)
 Sphere44=Sphere (Point (15.7741,40.5851,7.53909) , 4.05)
 Sphere45=Sphere (Point (56.4276,18.6285,27.2026) , 4.05)
 Sphere46=Sphere (Point (13.7816,16.2056,46.2667) , 4.05)
 Sphere47=Sphere (Point (46.9865,54.4549,11.879) , 4.05)
 Sphere48=Sphere (Point (45.2931,13.0471,55.7907) , 4.05)
 Sphere49=Sphere (Point (28.6156,25.2824,7.02612) , 4.05)
 Sphere50=Sphere (Point (57.386,18.9196,13.6677) , 4.05)
 Sphere51=Sphere (Point (28.4343,12.5085,46.6974) , 4.05)
 Sphere52=Sphere (Point (54.1225,11.9847,36.3173) , 4.05)
 Sphere53=Sphere (Point (17.2934,28.5446,8.3281) , 4.05)
 Sphere54=Sphere (Point (21.0071,8.60757,40.0458) , 4.05)
 Sphere55=Sphere (Point (18.6167,5.0406,55.8009) , 4.05)
 Sphere56=Sphere (Point (47.1426,59.1818,55.9648) , 4.05)
 Sphere57=Sphere (Point (9.83589,46.9213,40.5841) , 4.05)
 Sphere58=Sphere (Point (12.7239,58.7696,46.295) , 4.05)
 Sphere59=Sphere (Point (35.5088,20.3948,10.15) , 4.05)
 Sphere60=Sphere (Point (44.3778,10.1838,26.9747) , 4.05)
 Sphere61=Sphere (Point (7.991,57.8307,54.1216) , 4.05)
 Sphere62=Sphere (Point (23.4917,54.1047,29.6114) , 4.05)
 Sphere63=Sphere (Point (5.8732,26.9631,40.5725) , 4.05)
 Sphere64=Sphere (Point (5.09465,27.6463,51.6) , 4.05)
 Sphere65=Sphere (Point (59.1933,58.2747,59.3737) , 4.05)
 Sphere66=Sphere (Point (31.2887,49.9421,33.4098) , 4.05)
 Sphere67=Sphere (Point (29.0473,41.0975,16.9073) , 4.05)

Sphere68=Sphere(Point(57.6144,54.5963,26.9815),4.05)
 Sphere69=Sphere(Point(49.0386,46.8545,53.4016),4.05)
 Sphere70=Sphere(Point(36.61,47.788,5.79324),4.05)
 Sphere71=Sphere(Point(13.2157,9.07935,11.0293),4.05)
 Sphere72=Sphere(Point(18.9761,47.0097,21.5489),4.05)
 Sphere73=Sphere(Point(22.9799,17.6752,55.2469),4.05)
 Sphere74=Sphere(Point(54.8933,22.0507,56.7306),4.05)
 Sphere75=Sphere(Point(50.18,30.8993,46.3347),4.05)
 Sphere76=Sphere(Point(54.8972,45.3373,4.95168),4.05)
 Sphere77=Sphere(Point(50.6246,8.09602,17.1253),4.05)
 Sphere78=Sphere(Point(48.9185,16.7087,46.2579),4.05)
 Sphere79=Sphere(Point(4.76908,26.3287,19.7783),4.05)
 Sphere80=Sphere(Point(53.0358,27.0551,27.1504),4.05)
 Sphere81=Sphere(Point(15.4756,30.8955,25.2465),4.05)
 Sphere82=Sphere(Point(56.9305,9.15433,59.1905),4.05)
 Sphere83=Sphere(Point(36.1316,32.0814,15.7065),4.05)
 Sphere84=Sphere(Point(34.7675,8.76659,23.668),4.05)
 Sphere85=Sphere(Point(24.8987,56.9181,11.3833),4.05)
 Sphere86=Sphere(Point(37.6942,20.1475,53.0115),4.05)
 Sphere87=Sphere(Point(56.3032,57.7088,49.4995),4.05)
 Sphere88=Sphere(Point(35.3641,16.3487,30.5633),4.05)
 Sphere89=Sphere(Point(8.38815,52.9231,28.978),4.05)
 Sphere90=Sphere(Point(15.5238,50.5711,8.66082),4.05)
 Sphere91=Sphere(Point(27.8753,5.12365,53.7567),4.05)
 Sphere92=Sphere(Point(4.67365,35.1592,13.7139),4.05)
 Sphere93=Sphere(Point(45.553,34.4578,59.2679),4.05)
 Sphere94=Sphere(Point(37.4334,14.4207,44.2306),4.05)
 Sphere95=Sphere(Point(25.0717,58.7414,56.9914),4.05)
 Sphere96=Sphere(Point(11.1873,4.54361,21.7997),4.05)
 Sphere97=Sphere(Point(19.0719,56.5123,39.7933),4.05)
 Sphere98=Sphere(Point(25.4397,18.9459,17.7476),4.05)
 Sphere99=Sphere(Point(30.5137,56.8386,20.7585),4.05)
 Sphere100=Sphere(Point(56.2293,5.2187,26.7254),4.05)
 Sphere101=Sphere(Point(18.5405,10.4251,24.7727),4.05)
 Sphere102=Sphere(Point(35.1955,10.5865,13.8511),4.05)
 Sphere103=Sphere(Point(57.7439,41.8593,28.6698),4.05)
 Sphere104=Sphere(Point(50.2875,56.9494,41.8187),4.05)
 Sphere105=Sphere(Point(38.5343,24.0515,43.3528),4.05)
 Sphere106=Sphere(Point(34.7544,33.4118,4.67471),4.05)
 Sphere107=Sphere(Point(31.1906,39.5048,58.2006),4.05)
 Sphere108=Sphere(Point(6.66101,33.3462,26.4932),4.05)
 Sphere109=Sphere(Point(46.449,42.0553,41.0065),4.05)
 Sphere110=Sphere(Point(35.8442,5.34228,58.0318),4.05)
 Sphere111=Sphere(Point(40.4576,4.83419,37.5133),4.05)
 Sphere112=Sphere(Point(6.93892,41.7381,59.3959),4.05)
 Sphere113=Sphere(Point(17.049,46.9075,31.0481),4.05)
 Sphere114=Sphere(Point(56.9208,31.6441,6.63517),4.05)
 Sphere115=Sphere(Point(5.82673,36.2481,48.8889),4.05)
 Sphere116=Sphere(Point(4.67827,38.5676,34.81),4.05)
 Sphere117=Sphere(Point(29.8969,6.95639,5.75486),4.05)
 Sphere118=Sphere(Point(59.3656,24.8313,44.4554),4.05)
 Sphere119=Sphere(Point(37.0747,58.7654,9.20681),4.05)
 Sphere120=Sphere(Point(37.6198,56.5019,32.8234),4.05)

```

Sphere121=Sphere (Point (8.17486, 31.9263, 58.9327) , 4.05)
Sphere122=Sphere (Point (4.69552, 47.0695, 51.4239) , 4.05)
Sphere123=Sphere (Point (40.8516, 12.9937, 5.36523) , 4.05)
Sphere124=Sphere (Point (4.61955, 6.29404, 11.3743) , 4.05)
Sphere125=Sphere (Point (31.951, 41.4314, 36.7871) , 4.05)
Sphere126=Sphere (Point (14.3516, 57.5522, 18.3117) , 4.05)
Sphere127=Sphere (Point (59.1135, 53.2369, 8.58559) , 4.05)
Sphere128=Sphere (Point (52.9796, 8.28784, 45.586) , 4.05)
Sphere129=Sphere (Point (13.317, 6.231, 45.3998) , 4.05)
Sphere130=Sphere (Point (5.83896, 22.4418, 30.5843) , 4.05)
Sphere131=Sphere (Point (24.788, 42.6123, 5.06231) , 4.05)
Sphere132=Sphere (Point (46.4272, 34.1848, 11.0515) , 4.05)
Sphere133=Sphere (Point (58.8848, 58.1316, 16.8298) , 4.05)
Sphere134=Sphere (Point (5.72131, 57.457, 36.3865) , 4.05)
Sphere135=Sphere (Point (58.7832, 46.2285, 57.8672) , 4.05)
Sphere136=Sphere (Point (38.44, 30.7231, 53.0507) , 4.05)

```

```

g3d = ver-Sphere1 -Sphere2-Sphere3-Sphere4-Sphere5-Sphere6-
Sphere7-Sphere8 -Sphere9\
-Sphere10 -Sphere11-Sphere12-Sphere13-Sphere14-Sphere15-
Sphere16\
-Sphere17-Sphere18-Sphere19-Sphere20 -Sphere21-Sphere22-
Sphere23-Sphere24\
-Sphere25-Sphere26-Sphere27-Sphere28-Sphere29-Sphere30-
Sphere31-Sphere32\
-Sphere33-Sphere34-Sphere35-Sphere36-Sphere37-Sphere38-
Sphere39-Sphere40\
-Sphere41-Sphere42-Sphere43-Sphere44-Sphere45-Sphere46-
Sphere47-Sphere48\
-Sphere49-Sphere50-Sphere51-Sphere52-Sphere53-Sphere54-
Sphere55-Sphere56\
-Sphere57-Sphere58-Sphere59-Sphere60-Sphere61-Sphere62-
Sphere63-Sphere64\
-Sphere65-Sphere66-Sphere67-Sphere68-Sphere69-Sphere70-
Sphere71-Sphere72\
-Sphere73-Sphere74-Sphere75-Sphere76-Sphere77-Sphere78-
Sphere79-Sphere80\
-Sphere81-Sphere82-Sphere83-Sphere84-Sphere85-Sphere86-
Sphere87-Sphere88\
-Sphere89-Sphere90-Sphere91-Sphere92-Sphere93-Sphere94-
Sphere95-Sphere96\
-Sphere97-Sphere98-Sphere99-Sphere100 -Sphere101-
Sphere102-Sphere103-Sphere104-Sphere105\
-Sphere106-Sphere107-Sphere108-Sphere109-Sphere110-
Sphere111-Sphere112-Sphere113-Sphere114\
-Sphere115-Sphere116-Sphere117-Sphere118-Sphere119-
Sphere120-Sphere121-Sphere122-Sphere123\
-Sphere124-Sphere125-Sphere126-Sphere127-Sphere128-
Sphere129-Sphere130-Sphere131-Sphere132\
-Sphere133-Sphere134-Sphere135-Sphere136-Sphere0

```

```

#mesh generation and function space
mesh3d = generate_mesh(g3d, 200)
File("19% 4,5um_.xml.gz") << mesh3d

class PeriodicBoundary(SubDomain):

    # Left boundary is "target domain" G
    def inside(self, x, on_boundary):
        return bool(x[0] < DOLFIN_EPS and x[0] > -DOLFIN_EPS and
on_boundary)

    # Map right boundary (H) to left boundary (G)
    def map(self, x, y):
        y[0] = x[0] - 64.115
        y[1] = x[1] - 64.115
        y[2] = x[2] - 64.115

V=VectorFunctionSpace(mesh3d,'P', 1,
constrained_domain=PeriodicBoundary())

#Boundary conditions - clamped
tol=1E-14

def clamped_boundary(x, on_boundary):
    return on_boundary and abs(x[2]+0.15639)<tol
bc=DirichletBC(V.sub(2),Constant(0.0),clamped_boundary)

#strain and stress definition

def epsilon(u):
    return 0.5*(nabla_grad(u)+nabla_grad(u).T)
    #return sym(nabla_grad(u))

def sigma(u):
    return lambda_*nabla_div(u)*Identity(d)+2*mu*epsilon(u)

def en_dens(u):
    #str_ele = 0.5*(grad(u) + grad(u).T)
    IC = tr(epsilon(u))#str_ele)
    ICC = tr(epsilon(u)*epsilon(u))#str_ele * str_ele)
    return (0.5*lambda_*IC**2) + mu*ICC

#define variational problem
u=TrialFunction(V)
d=u.geometric_dimension()
v=TestFunction(V)
f=Constant((0,0,0))
#tension=Constant(-1e6*(t/T_total))
T=Constant((0,0,-5e5)) #traction free boundary condition
a=inner(sigma(u),epsilon(v))*dx
L=dot(f,v)*dx+dot(T,v)*ds

#compute solution

```

```

u=Function(V)

#solver parameters
problem = LinearVariationalProblem(a, L, u, bc)
solver = LinearVariationalSolver(problem)
solver.parameters.linear_solver = 'gmres'
solver.parameters.preconditioner = 'petsc_amg'
prm = solver.parameters.krylov_solver # short form
prm.absolute_tolerance = 1E-7
prm.relative_tolerance = 1E-6
prm.maximum_iterations = 1000

File1=File("displacement_4_5um_137.pvd","compressed")
File2=File("von_misses_stress_4_5um_137.pvd","compressed")
File3=File("strain_energy_4_5um_137.pvd","compressed")

#compute solution
for i in range(1):
    t+=dt
    #print((t/T_total)*100,'% ',tension)
    solver.solve()
    File1<<u
    #von misses
    s = sigma(u) - (1./3)*tr(sigma(u))*Identity(d) # deviatoric
stress
    von_Mises = sqrt(3./2*inner(s, s))
    V = FunctionSpace(mesh3d,'P', 1)
    von_Mises = project(von_Mises, V, solver_type='gmres',
preconditioner_type='petsc_amg')
    File2<<von_Mises
    F = FunctionSpace(mesh3d, 'DG', 0)
    W = project(en_dens(u), F)
    File3<<W
    print(mesh3d)

```

As propriedades mecânicas efetivas são estimadas a partir dos arquivos de energia elástica, tensões e deslocamento exportados no formato PVD pelo programa. O pós-processamento foi realizado por meio do software ParaView 5.2.

APÊNDICE L: SOFTWARE PARA AVALIAÇÃO DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARES DE ESTRUTURAS POROSAS

O programa abaixo foi desenvolvido para a avaliação da função de distribuição de pares para estruturas porosas. No caso exemplificado abaixo foi gerada a função de distribuição para um volume elementar representativo cúbico com arestas com comprimento de 10,15 μm e 100 poros com raio de 0,1 μm . Maiores detalhes sobre as bibliotecas de programação utilizadas neste código podem ser encontradas em https://github.com/cfinch/Shocksolution_Examples/tree/master/PairCorrelation .

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from utilities import *
from paircorrelation import pairCorrelationFunction_3D

# Particle setup
domain_size = 10.15
num_particles = 100.0

# Calculation setup
dr = 0.01

### Random arrangement of particles ###
particle_radius = 0.1
rMax = domain_size / 4
particle_radius = 1

### x position of each pore ###
x=np.array([9.2450811349418, 6.27495934615012, 7.73019441401056,
6.59513000872706, 5.97096105812581, 6.86809873730647,
3.89989400462991, 10.002407465819, 9.62991900437914,
9.90491624582455, 5.28429830730633, 8.11134306499378,
1.22982493488139, 8.06598016738575, 9.44802158694351,
2.99171096143708, 1.3916378458085, 8.01220228508631,
4.61146733927101, 6.29910087839065, 3.76286907509844,
2.40766644115251, 1.01930542381987, 6.80589472464052,
1.11942702313508, 2.63063567128729, 9.33163844767496,
6.76711892100949, 5.35079340488114, 8.58367448387165,
3.41104469527167, 4.519861035723, 6.67445377832813,
1.16395399511151, 1.25033297704325, 5.98589626274369,
2.92328766207205, 1.36767464436937, 7.1430848330768,
1.04482901977131, 6.80502536198366, 5.68385961353486,
4.15772690643986, 9.52245240518096, 8.91891409916753,
```