

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

**A IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE
E DO AMORTECIMENTO DE REFRAATÓRIOS POR TÉCNICA DINÂMICA**

Caio Cesar Dente Exposito

São Carlos

2013

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

**A IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE
E DO AMORTECIMENTO DE REFRAATÓRIOS POR TÉCNICA DINÂMICA**

Caio Cesar Dente Exposito

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2013

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

E96i Exposito, Caio Cesar Dente
A importância da caracterização do módulo de elasticidade e do amortecimento de refratários por técnica dinâmica / Caio Cesar Dente Exposito. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
68 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Amortecimento de vibrações. 2. Módulo de elasticidade. 3. Técnicas dinâmicas. 4. Materiais cerâmicos refratários. 5. Choque térmico. I. Título.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Jesus Eduardo Exposito Alajarin

À minha mãe, Valda de Lourdes Dente Exposito

À minha irmã, Mariana Dente Exposito

Ao amor de minha vida, Marina Trevelin Souza

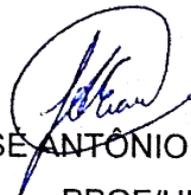
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE CAIO CESAR DENTE EXPOSITO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 08 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



PROF.DR. JOSÉ DE ANCHIETA RODRIGUES
ORIENTADOR
PPG-CEM/UFSCAR



PROF.DR. JOSÉ ANTÔNIO EIRAS
PPGF/UFSCAR



PROF.DR. SEBASTIÃO RIBEIRO
DEMAR/EEL-USP-LORENA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Anchieta pelo grande trabalho de orientação e as oportunidades proporcionadas, não apenas durante o mestrado, mas também ao longo dos 6 anos e meio que trabalhei no GEMM. Agradeço, também, ao Antônio Henrique Alves Pereira por possibilitar a realização deste trabalho graças ao desenvolvimento do equipamento Sonelastic[®] e por todas as discussões técnicas que colaboraram para engrandecer o trabalho. Gostaria de mencionar o grande amigo Dan Yushin Miyaji pelo apoio ao longo de todos esses anos no GEMM e por todas as discussões que levaram a compreensão dos fenômenos observados nesta dissertação.

Agradeço aos alunos de iniciação científica que me ajudaram muito com a realização de ensaios e discussões técnicas, em especial ao Lucas Barcelos Otani, Clarissa Oprime e Caio Zuccolotto Otofujii.

Um agradecimento muito especial ao Marco Antônio Quintela, Sávaia Cristina Lacerda Poubel Bastos, Margarida Maria Kokke e a USIMINAS S.A. pela disponibilidade e pronta realização de ensaios muito pertinentes para esta dissertação.

Agradeço também, ao CNPq pelo suporte financeiro. Agradeço as empresas ELFUSA e Almatiss por cederem as matérias-primas do estudo.

Um último agradecimento a pessoas próximas e colegas de turma por muitas discussões interessantes referentes aos temas abordados nesta dissertação, em especial, Bruno Poletto Rodrigues, Marina Trevelin Souza e Daniel Roberto Cassar.

RESUMO

Esta dissertação consiste em compreender os mecanismos responsáveis pelo fenômeno de amortecimento de vibrações em materiais cerâmicos refratários, utilizando-se de uma técnica dinâmica de medida do mesmo. O amortecimento é uma característica interessante para ser analisada quando se deseja quantificar o grau de dano por choque térmico nestes materiais. Sendo, possível comparar a técnica de amortecimento com outras já bem estabelecidas, como a medida de módulo de elasticidade e módulo de ruptura.

Além disso, o trabalho se estende a compreensão do fenômeno de não-linearidade do amortecimento e do módulo de elasticidade devido aos efeitos da amplitude de vibração. Visa-se compreender como a variação da amplitude de vibração altera os valores obtidos de módulo de elasticidade e de amortecimento e como isso pode ser aplicado na prática, utilizando-se da não-linearidade como uma forma de determinar se o material está ou não danificado, independentemente de análise prévia ou referência.

Outra abordagem deste estudo consiste na compreensão da influência da umidade nas medidas de amortecimento e de módulo de elasticidade e como isto influencia o comportamento não-linear destas propriedades. Assim, seria possível estabelecer procedimentos padronizados e confiáveis de medida, além da caracterização e compreensão do processo de secagem de concretos refratários.

IMPORTANCE OF THE MODULUS OF ELASTICITY AND DAMPING MEASUREMENTS OF REFRACTORIES USING A DYNAMIC TECHNIQUE

ABSTRACT

This dissertation tries to understand the mechanisms involving damping phenomenon in ceramic refractory materials, using a dynamic technique. Damping proves to be an interesting parameter to analyze thermal shock damage in these sorts of materials. This technique would make possible to compare damping measurements with well-established techniques, such as the determination of modulus of elasticity modulus and modulus of rupture.

Furthermore, this study attempts to understand the nonlinear phenomenon in damping and modulus of elasticity that depends on the vibrational amplitude. Aiming to understand how the variation on the vibration amplitude affects the measured values of damping and modulus of elasticity and how the nonlinear effect can be used in our advantage and in industrial daily routine, such as determining whether samples are damaged or not without a previous analysis or a standard material for reference.

This study also approaches the influence of water in the nonlinear behavior of damping and modulus of elasticity. Thus, it would be possible to establish trustable and standardize procedures to measure those. In addition it would be possible to understand the drying process of ceramic refractory castables.

PUBLICAÇÃO

PEREIRA, A.H.A.; NASCIMENTO, A.R.C.; EXPOSITO, C.C.D.; MARTINS, L.T.; TONNESEN, T. ; RODRIGUES, J.A. Elastic moduli, damping and modulus of rupture changes in a high alumina refractory castable due to different types of thermal shock. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 51, p. 151-156, 2012.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÃO	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Cerâmicas Refratárias.....	5
3.1.1 Importância Tecnológica e Cenário Mundial.....	5
3.1.2 Concretos Refratários de Alta Alumina	8
3.2 Propriedades Mecânicas e Termomecânicas	9
3.2.1 Resistência ao Dano por Choque Térmico	11
3.2.2 Propriedades Elásticas e de Amortecimento	12
3.3 Fenômeno da Não-Linearidade.....	16
3.3.1 Influência da Umidade	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Formulação dos Concretos de Alta Alumina	25
4.2 Medida das Propriedades Elásticas por Técnica Dinâmica.....	26
4.2.1 Teste de Secagem em Estufa.....	28
4.2.2 Teste de Secagem em Sílica Gel	29
4.3 Procedimento de Choque Térmico.....	29
4.4 Medidas de Porosidade Aparente e Porosimetria de Mercúrio	30

4.5 Módulo de Ruptura	31
4.6 Análise Microestrutural	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 Resistência ao Dano por Choque térmico	33
5.2 Efeito Não-Linear.....	45
5.3 Testes de Secagem.....	49
5.3.1 Secagem em Estufa.....	50
5.3.2 Secagem em Sílica Gel.....	55
6 CONCLUSÕES	61
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Demanda mundial de refratários nos últimos 10 anos.	6
Tabela 3.2 Demanda de refratários por região geográfica.....	6
Tabela 5.1 Valores absolutos do módulo de ruptura para os três materiais estudados.	42
Tabela 5.2 Área total de poros para todas as amostras de A2 que sofreram choque térmico.....	53
Tabela 5.3 Redução percentual do módulo de elasticidade entre 0 e 20% de teor de água.	54

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Gráfico do consumo brasileiro de refratários entre 1998 e 2008....	7
Figura 3.2 Gráfico do consumo específico de refratários para a produção de aço no Brasil entre 1990 e 2007.	7
Figura 3.3 Microestrutura típica de um concreto refratário.	9
Figura 3.4 Gráfico dos valores de módulo de elasticidade retido em função do número de ciclos térmicos e parametrizado pela variação de temperatura de choque térmico.....	13
Figura 3.5 Amplitude de vibração em função do tempo de uma frequência natural de um corpo vibrando com amortecimento.	15
Figura 3.6 Gráfico do amortecimento normalizado em função do número de ciclos térmicos para diferentes variações de temperatura de choque térmico.	16
Figura 3.7 O gráfico superior mostra a evolução do amortecimento durante um ciclo de secagem e o inferior mostra a variação de temperatura imposta no experimento.	18
Figura 3.8 Desenho esquemático do processo de adsorção até a condensação capilar.	20
Figura 3.9 Desenho esquemático mostrando as microforças capilares.	21
Figura 3.10 Forças de reação na matriz do corpo em função da umidade relativa.	21
Figura 3.11 Módulo de elasticidade em função da saturação de água em dois tipos de rochas diferentes.	22
Figura 3.12 Variação do módulo de elasticidade normalizado em função do teor de água para diferentes temperaturas de secagem para alumina com teor de gibsite.	23
Figura 3.13 Variação no amortecimento em função do teor de água para diferentes temperaturas de secagem para alumina com teor de gibsite.	23
Figura 4.1 Posicionamento de microfone e impulsionador para a) medida do amortecimento e b) medida do coeficiente de Poisson.....	27

Figura 4.2	Gráfico do valor de amortecimento, ζ , em função da diferença de potencial no indutor do impulsorador.	28
Figura 4.3	Desenho esquemático da disposição da amostra em um ensaio de flexão em três pontos (vista frontal).	31
Figura 5.1	Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.	34
Figura 5.2	Gráfico do amortecimento normalizado em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.	34
Figura 5.3	Fotografia de uma seção transversal de uma amostra Z2 sem dano por choque térmico.	35
Figura 5.4	Gráfico do módulo de elasticidade em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.	36
Figura 5.5	Gráfico de módulo de elasticidade retido em função do número de ciclos térmico ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.	36
Figura 5.6	Fotografia da seção transversal de A2 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).	37
Figura 5.7	Fotografia da seção transversal de Z2 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).	37
Figura 5.8	Fotografia da seção transversal de A8 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).	40
Figura 5.9	Módulo de ruptura retido dos materiais após 7 ciclos térmicos com ΔT de 600°C	42
Figura 5.10	Módulo de elasticidade a) absoluto e b) normalizado em função do número de ciclos térmicos para um ΔT de 400°C , para os materiais A2, A8 e Z2.	43
Figura 5.11	Gráfico de amortecimento a) absoluto e b) normalizado em função do número de ciclos térmicos para um ΔT de 400°C , para os materiais A2, A8 e Z2.	44
Figura 5.12	Gráfico do amortecimento medido para diferentes voltagens em função do número de ciclos térmicos de A2 (ΔT de 600°C).	45

Figura 5.13	Gráfico do amortecimento de uma amostra A2 em função da voltagem aplicada no impulsor com a) 1 ciclo térmico e b) 7 ciclos térmicos (ΔT de 600°C).....	47
Figura 5.14	Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos para os materiais A2 e A8 medido com baixa voltagem (6,5 V) aplicada no impulsor (ΔT de 400 e 600°C).....	48
Figura 5.15	Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos para os materiais A2 e A8 medido com alta voltagem (8,5 V) aplicada no impulsor (ΔT de 400 e 600°C).	48
Figura 5.16	Gráfico da porosidade aparente de cada material antes e após o choque térmico (7 ciclos com $\Delta T=600^\circ\text{C}$).	50
Figura 5.17	Evolução do amortecimento em função do teor de umidade nas amostras de A2, A8 e Z2.....	51
Figura 5.18	Amortecimento em função do teor de umidade de amostras com comportamento anômalo.	51
Figura 5.19	Gráfico do módulo de elasticidade em função do teor de umidade, para os materiais A2, A8 e Z2 com e sem dano por choque térmico (7 ciclos térmico e $\Delta T=600^\circ\text{C}$).	54
Figura 5.20	Variação do amortecimento e módulo de elasticidade em função do tempo de ensaio para uma amostra A2 sem dano, secada em sílica gel. ..	55
Figura 5.21	Valores de amortecimento e módulo de elasticidade durante a secagem em sílica gel de uma amostra Z2 que não sofreu choque térmico. ..	57
Figura 5.22	Variação do amortecimento e módulo de elasticidade durante o ensaio de secagem em sílica gel para as amostras a) A2-04 SD sem dano e b) A2-05 CD com dano.....	57
Figura 5.23	Distribuição do tamanho de poros para as amostras a) A2-04 SD sem dano e b) A2-05 CD com dano.....	58

SÍMBOLOS E ABREVIações

Letras Romanas

a	Amplitude
A_{01}	Amplitude inicial da primeira frequência fundamental flexural
$a_1(t)$	Amplitude média quadrada da primeira frequência fundamental flexural
ad.	Adimensional
ASTM	American Society for Testing and Materials
A_{wn}	Piso do ruído
ad.	Adimensional
b	Largura da barra
CAC	Aluminato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
cm	Centímetro
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico
d	Número de ciclos ocorridos
E	Módulo de elasticidade ou módulo de Young
$f(T)$	Função da temperatura para cálculo de tensões térmicas
f_1	Frequência de ressonância flexural fundamental
$F_{máx}$	Carga máxima
g	Grama
GEMM	Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais
GPa	Giga pascal
h	Altura da barra
H ₂ O	Água
kg	Quilograma
K_{IC}	Tenacidade à fratura
l	Comprimento da barra
L	Distância entre apoios inferiores em ensaios de flexão

	em três pontos
\ln	Logaritmo neperiano
m^2	Metro quadrado
$m-a$	Interface matriz-agregado
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
$m-m$	Interface matriz-matriz
MOR	Módulo de ruptura
MPa	Mega pascal
MTS	Material Testing System
P	Fator de correção de Pickett
$P.A.$	Porosidade aparente
PI	Peso imerso
PM	Preisach-Mayergosz
PS	Peso seco
PU	Peso úmido
Q-1	Fator de amortecimento
R''''	Parâmetro de resistência a propagação cinética de trinca de Hasselman
R_{st}	Parâmetro de resistência a propagação estática de trinca de Hasselman
R_v	Constante universal dos gases para o vapor d'água
s	Parâmetro de ajuste do decaimento logarítmico em função da amplitude
t	Tempo
T	Temperatura
ton	Tonelada
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UR	Umidade relativa
USIMINAS S.A.	Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais
V	Volt

y Distância da fratura ao centro de aplicação de carga

Letras Gregas

α Coeficiente de expansão térmico

γ_{wof} Energia de fratura

δ_1 Decremento logarítmico

ΔT Variação de temperatura de choque térmico

ζ Amortecimento

ζ_n Amortecimento Normalizado

μm Micrometro

Π Período

π_c Pressão capilar

π_c^R Força de reação a pressão capilar

π_g Pressão do vapor d'água

π_l Pressão da água líquida

ρ Densidade volumétrica de uma barra

ρ_l Densidade da água líquida

σ Tensão

σ_f Módulo de ruptura

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos possuem uma grande importância tecnológica. Dentro desta classe encontram-se as cerâmicas refratárias que possuem muita relevância, principalmente como materiais suporte para fabricação de outros, como por exemplo, os aços [1]. Um tipo importante de refratário são os concretos refratários de alta alumina, que são empregados em larga escala na indústria.

Uma das principais solicitações a que refratários estão submetidos é o choque térmico, devido a sua aplicação em altas temperaturas, o que tem como consequência o dano por choque térmico. Com isso, fica clara a importância de se compreender os fenômenos que levam estes materiais a se degradarem e buscar técnicas de caracterização para avaliar o dano causado por choque térmico, já que assim, é possível desenvolver este tipo de material para maximizar o seu tempo de uso.

Existem técnicas muito bem fundamentadas na literatura para caracterização do dano causado por choque térmico, como o módulo de ruptura e os módulos elásticos. A grande vantagem dos módulos elásticos com relação ao outro é a possibilidade de ensaios não-destrutivos. Mesmo porque existe uma relação linear entre as duas propriedades [2].

O leque de técnicas para caracterização de dano por choque térmico aumentou após o início de estudos para compreender como as trincas geradas por choque térmico alteram o amortecimento do material, quando este é submetido a algum tipo de vibração. Estudos mostram uma possibilidade desta técnica unir a sensibilidade obtida com ensaios de módulo de ruptura e a capacidade de realização de ensaios não-destrutivos, como no caso do módulo de elasticidade [3,4].

O amortecimento, contudo, apresenta-se como uma técnica muito sensível. Fenômenos não-lineares mostram-se como a grande preocupação para a credibilidade dos resultados da técnica. Por isso é de interesse deste trabalho compreender os mecanismos microestruturais que levam a este tipo de comportamento.

Para compreensão da influência microestrutural é necessário um entendimento profundo no fenômeno do amortecimento de vibrações, bem como o comportamento do material quando submetido a solicitações de choque térmico.

Outro aspecto interessante é a influência que a umidade pode exercer sobre os resultados de amortecimento. A falta de controle desta variável pode levar a erros de medida, descredenciando uma técnica que apresenta grande potencial para caracterização de refratários.

Deste modo, esta dissertação traz como principais resultados, a análise do dano causado por choque térmico por módulo de elasticidade e amortecimento. Além disso, analisa-se a influência do fenômeno não-linear na medida do amortecimento.

Para finalizar, a dissertação aborda a influência da umidade nas medidas de módulo de elasticidade e amortecimento por técnica dinâmica.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa compreender fenômenos relacionados ao amortecimento de vibrações e como o dano causado por choque térmico afeta tal característica, estudando diferentes tipos de refratários para diferentes severidades de choque térmico de modo a comparar os resultados com os de técnicas a muito estabelecidas na literatura, como o módulo de elasticidade e o módulo de ruptura. Também será importante a observação da evolução do fenômeno de não-linearidade das propriedades elásticas com o aumento no grau de dano por choque térmico. Tudo será acompanhado por análises microestruturais dos materiais deste trabalho.

Compreender os efeitos da umidade na medida do amortecimento e do módulo de elasticidade é, também, um foco do trabalho, para que se possa entender melhor os procedimentos que devem ser adotados para padronizar a medida de amortecimento e compreender fenômenos que ocorrem durante a secagem do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas Refratárias

Os materiais cerâmicos apresentam uma série de vantagens com relação a outras classes de materiais quando se trata de aplicações estruturais. Isto ocorre, pois, este tipo de material apresenta ótima resistência à corrosão e desgaste. Entretanto, sua maior vantagem é a capacidade de resistir a solicitações mecânicas mesmo em altas temperaturas, uma vez que as temperaturas de decomposição de polímeros são baixas e os metais possuem acentuado fenômeno de fluência em temperaturas elevadas [5]. Em relação a aplicação em altas temperaturas, as cerâmicas refratárias tem destaque.

Os refratários são amplamente aplicados em indústrias para produção de outros materiais que exijam altas temperaturas como metais, vidros e cerâmicas em geral [1]. O grupo de cerâmicas que podem ser utilizadas como refratárias é vasto, porém pode-se salientar que os principais materiais para esta indústria são: alumina, magnésia, sílica, carbetos de silício e zircônia [6].

Os materiais monolíticos possuem grande destaque dentre as cerâmicas refratárias, estes podem ainda serem divididos em diversos tipos de acordo com as maneiras como são instalados. Os concretos refratários são os principais materiais monolíticos empregados na indústria. Podem ser preparados a partir de pós e pastas, sendo que cada um possui sua própria forma de preparo e aplicação [6].

3.1.1 Importância Tecnológica e Cenário Mundial

Na década de 1990 os concretos refratários representavam aproximadamente 52% de todo tipo de refratário utilizado na indústria siderúrgica e as expectativas eram que este número aumentasse para 90% no início dos anos 2000 [7,8], mostrando assim a força deste tipo de material.

A Tabela 3.1 mostra uma comparação entre os anos de 2002, 2007 e as perspectivas de 2012 para a demanda por refratários, mostrando que as previ-

sões feitas para a década passada não se confirmaram e os materiais monolíticos perderam espaço para refratários pré-moldados.

Tabela 3.1 Demanda mundial de refratários nos últimos 10 anos [9].

Ano (Demanda)	Monolíticos	Pré-Moldados
2002 (mil toneladas)	10.230 (44,7%)	12.635 (55,3%)
2007 (mil toneladas)	16.345 (42,9%)	21.755 (57,1%)
2012 (mil toneladas)	19.500 (43,1%)	25.700 (56,9%)

A razão entre a demanda por refratários pré-moldados e monolíticos atualmente está em aproximadamente 56/44 e isto não deve ser alterado na próxima década, entretanto em países como a China e a Índia esta razão pode chegar a 60/40 [9]. Muito provavelmente este fenômeno ocorre devido ao custo de mão-de-obra em tais países, que é baixo, uma vez que a instalação de pré-moldados é muito mais demorada e demanda muita mão-de-obra, em contrapartida os custos destes materiais são menores que aqueles dos materiais monolíticos.

A Tabela 3.2 trás dados sobre a demanda de refratários para os anos de 2002, 2007 e as projeções para 2012 dividido por regiões. Pode ser observado na tabela o aumento da importância dos países asiáticos, principalmente pelas altas taxas de crescimento da China e da Índia, além da estagnação dos países da América do Norte e Europa, devido à saturação destes mercados, agravado por crises econômicas neste período [9].

Tabela 3.2 Demanda de refratários por região geográfica [9].

Regiões	2002 (mil toneladas)	2007 (mil toneladas)	2012 (mil toneladas)
América do Norte	3.585 (15,7%)	3.725 (9,8%)	3.750 (8,3%)
América Latina	910 (4,0%)	995 (2,6%)	1.125 (2,5%)
Ásia e Pacífico	10.325 (45,2%)	24.635 (64,7%)	31.015 (68,6%)
Europa	6.775 (29,6%)	7.260 (19,1%)	7.620 (16,9%)
África e Oriente Médio	1.270 (5,5%)	1.485 (3,8%)	1.690 (3,7%)

A indústria metalúrgica apresenta-se como o grande consumidor de refratários no mundo, por isso o consumo deste material está intimamente relacionado ao desempenho de metalúrgicas, especialmente a indústria siderúrgica [9,10]. A Figura 3.1 apresenta o consumo de refratários no Brasil durante 10 anos, entre 1998 e 2008. Já a Figura 3.2 apresenta o consumo específico de refratários, que representa quantos kg de refratários são necessários para produção de 1 ton de aço, entre 1990 e 2007.

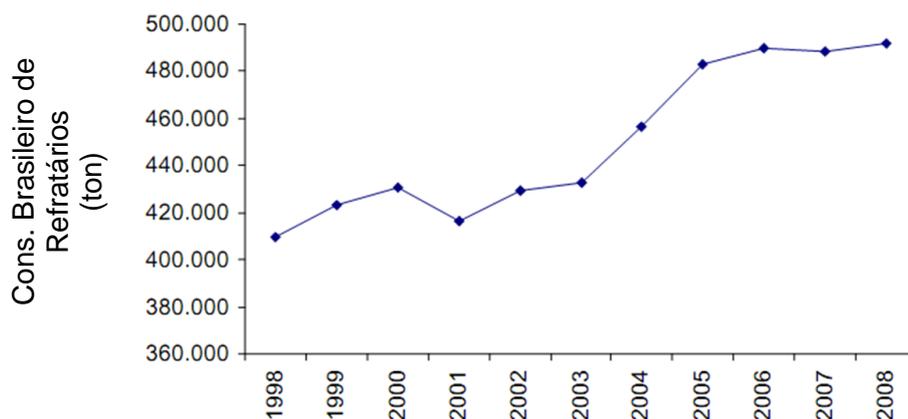


Figura 3.1 Gráfico do consumo brasileiro de refratários entre 1998 e 2008 [10].

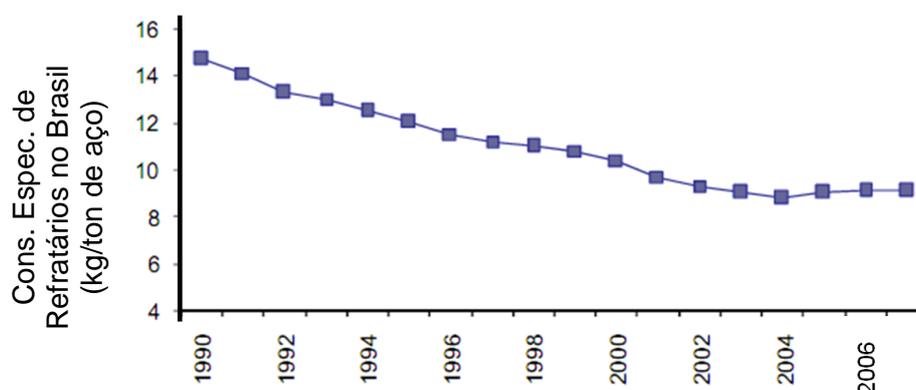


Figura 3.2 Gráfico do consumo específico de refratários para a produção de aço no Brasil entre 1990 e 2007 [10].

A queda no consumo específico é natural, mesmo com o aumento no consumo total de refratários e isto ocorre devido à melhoria no desempenho deste tipo de material, ou seja, menos refratários são usados para cada tonelada de aço produzido [9,10]. Contudo, recentemente pode ser notada uma estagnação no consumo específico deste material no Brasil, isto pode ser um in-

dicativo de que não ocorreram grandes avanços na melhoria dos refratários comerciais ou de seus processos produtivos no país [10].

3.1.2 Concretos Refratários de Alta Alumina

Os concretos são os mais importantes materiais refratários monolíticos disponíveis no mercado [6]. Um concreto é na verdade uma mistura de pós finos, que formam uma matriz, e partículas grossas que são chamadas de agregados, podendo estes atingir tamanhos de até 20 mm. Esta mistura é feita com presença de fases ligantes reunidas num cimento, que em presença de água transforma-se de uma pasta para um material sólido, através de ligações hidráulicas. Isto significa que o material pode ser aplicado em forma de suspensão, mas rapidamente adquire resistência mecânica e comporta-se como um material sólido e monolítico [1].

Os concretos de alta alumina possuem este nome por sua fase principal ser o coríndon. Os cimentos utilizados neste tipo de material são geralmente a base de aluminatos de cálcio (CAC) e podem ser classificados inclusive quanto ao teor de cimento incorporado no material [1]. A classificação da ASTM baseia-se no teor de CaO presente no refratário, sendo que o convencional possui teor maior que 2,5%, baixo-cimento entre 2,5 e 1,0%, ultrabaixo-cimento teores entre 1,0 e 0,2% e livre de cimento com teores menores que 0,2% [11]. A redução no teor de cimento é almejada, pois suas fases em altas temperaturas (acima de 1300°C) promovem a formação de fase líquida no material, degradando as propriedades mecânicas a altas temperaturas pelo fenômeno conhecido como fluência [6].

Uma forma de controlar a formação de fase líquida indesejada nestes materiais é a substituição do cimento por um tipo de alumina chamada reativa (por exemplo o α -bond) que apresenta-se como ligante isento de CaO. Esta substituição ainda promove outra mudança reológica importante, para tais concretos com baixo teor de cimento, pois diminui-se o teor de água necessário. Estes menores teores de água são importantes para a redução da porosidade do material final e, conseqüentemente, o aumento de resistência mecânica do concreto [1].

A Figura 3.3 apresenta um desenho esquemático da microestrutura de um concreto refratário, em que pode ser observada a presença de altos níveis de porosidade, os finos e fases ligantes, além dos agregados, representados pelas partículas grandes em branco.

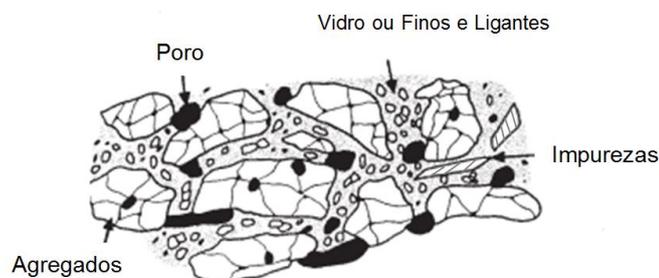


Figura 3.3 Microestrutura típica de um concreto refratário [1].

3.2 Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

As propriedades mecânicas e termomecânicas são muito importante para os materiais refratários, pois estes materiais são solicitados em altas temperaturas e, normalmente, sua falha pode levar a danos irreparáveis em uma indústria. Assim, fica clara a importância de se estudar tais propriedades e como estas podem ser aperfeiçoadas para não só prolongar o tempo de vida útil dos refratários, bem como aprimorar a segurança durante a aplicação.

Seria indispensável compreender tais materiais antes de determinar qual a fonte de suas solicitações. Eles necessitam sustentar consideráveis deformações sem perda de resistência, sendo que tais deformações surgem por duas principais razões: expansão térmica e carregamento mecânico [12].

Os refratários podem apresentar dois tipos diferentes de comportamento. Eles podem apresentar alta resistência à iniciação de trincas, ou seja, possuem altos valores de módulo de ruptura ou podem apresentar alta resistência à propagação de trincas, apesar de apresentarem baixa resistência a sua iniciação. Ambos os tipos possuem sua importância tecnológica, sendo o primeiro recomendado quando é possível evitar a iniciação de trincas. Contudo, para solicitações muito extremas, as tensões envolvidas são tão altas que não é possível evitar a formação de trincas. Então, utiliza-se um material fraco (baixo módulo de ruptura) que apresente uma resistência residual elevada (alta resis-

tência a propagação de trinca ou ao dano por choque térmico). Isto ocorre, pois com a propagação de trincas minimizada, os valores de resistência mecânica antes e durante o uso não se alteram muito [12].

Na realidade, tudo depende de um balanço termodinâmico, em que de um lado está a energia elástica armazenada, devido a deformação e do outro encontra-se a energia termodinâmica de superfície, como foi definido por Griffith [13]. Para ele o processo de fratura ocorre quando a energia elástica armazenada devido à presença de um concentrador de tensões (defeito) é maior que a energia para criação de duas superfícies [13]. Posteriormente foi verificado que na realidade a dependência não era apenas com a energia termodinâmica de superfície e sim com qualquer outro mecanismo que possa consumir a energia elástica armazenada e não permitir que esta atinja um valor crítico para que ocorra a fratura catastrófica. Isto pode ocorrer quando existe deformação plástica no material ou quando outros mecanismos consomem a energia elástica armazenada.

Assim, é interessante a denominação de um novo parâmetro que engloba a energia termodinâmica de superfície e todos os outros efeitos microestruturais que contribuem para o consumo da energia elástica armazenada. Este parâmetro é conhecido por energia de fratura de um material (γ_{wof}). A energia de fratura nada mais é que a energia total para fraturar um material por unidade de área da secção transversal de um dado corpo de prova [14]. Pode-se dizer, que quanto maior a energia de fratura de um material, menos frágil este será, pois esta propriedade faz parte do equacionamento da tenacidade à fratura (K_{IC}) [15]. Isso, na área de refratários, é de extrema relevância, pois como dito anteriormente, quanto mais energia elástica for consumida durante a propagação de uma trinca, menor será o incremento no tamanho da mesma, sendo maior a resistência do material a propagação de trinca, que por sua vez implicará em maior resistência mecânica residual [12].

3.2.1 Resistência ao Dano por Choque Térmico

Sendo o choque térmico um dos principais responsáveis pela degradação do material refratário, é necessária a compreensão das causas deste fenômeno para que os danos sejam minimizados.

O choque térmico se caracteriza pela diferença de temperatura entre duas regiões de um mesmo corpo. Isto provoca uma expansão ou contração térmica em diferentes níveis entre essas regiões e como uma está restringida pela outra, pois pertencem ao mesmo corpo, são criadas tensões pelo fato de uma região expandir (no caso da elevação da temperatura) e a outra impedir esta expansão. Assim, para evitar o início de propagação de trincas em um material submetido a tais condições é necessário que este possua valores compatíveis de resistência mecânica, para suportar tais tensões, alta condutividade térmica e difusividade térmica, para diminuir o gradiente de temperatura entre as regiões, combinados com baixos valores de coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade, para reduzir a diferença entre a deformação daquelas regiões [16].

Hasselmann propôs em seu estudo [16,17] dois parâmetros para determinar a resistência do material ao dano por choque térmico.

O primeiro foi criado para avaliar o chamado crescimento cinético de trinca, conhecido como R'''' . Este parâmetro correlaciona a queda da resistência mecânica de um material após o primeiro ciclo térmico, quando este apresenta alta resistência mecânica, devido à presença de defeitos pequenos [16] [17]. Quanto maior o valor de R'''' , menor será a queda na resistência mecânica devido ao choque térmico. A equação 3.1 mostra os parâmetros que definem o valor de R'''' .

$$R'''' = \frac{E \gamma_{wof}}{\sigma_f^2}, \quad (3.1)$$

em que E representa o módulo de elasticidade, γ_{wof} é a energia de fratura e σ_f representa o módulo de ruptura do material. Fica claro com a equação 3.1 que quanto maior a sua resistência mecânica inicial, maior será a degradação da mesma.

O outro tipo de crescimento de trinca é conhecido como estático e é representado pelo parâmetro R_{st} de Hasselman (equação 3.2) [16,17]. Este parâmetro, diferentemente de R''' , serve para materiais que já possuam defeitos grandes em suas microestruturas e que por causa disso não sofrerão propagação cinética das trincas.

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_{wof}}{E \alpha^2} \right)^{1/2}, \quad (3.2)$$

em que α é o coeficiente de expansão térmica. A relação entre o módulo de elasticidade em ambos os parâmetros (equações 3.1 e 3.2) é a mesma, mesmo não ficando isso evidente. As equações 3.3 e 3.4 esclarecem este fato. As tensões termoelásticas podem ser expressas como uma função do coeficiente de expansão térmica, módulo de elasticidade e uma função da temperatura ($f(T)$), como mostra a equação 3.3 [18].

$$\sigma = \alpha \cdot E \cdot f(T), \quad (3.3)$$

Quadrando a equação 3.3, temos a equação 3.4.

$$\sigma^2 \approx \alpha^2 \cdot E^2, \quad (3.4)$$

Manipulando a equação 3.4 e substituindo em 3.2 fica clara que a dependência de R_{st} e R''' é a mesma com o módulo de elasticidade [18]. Outra observação relevante é a importância da energia de fratura para a resistência ao dano por choque térmico, aparecendo em ambos os parâmetros no numerador [18].

3.2.2 Propriedades Elásticas e de Amortecimento

Quando a um material é imposto uma tensão de tração, o mesmo responde de maneira a se deformar para acomodar esta tensão aplicada. A relação entre estas duas grandezas é dada através de uma constante de proporcionalidade conhecida como módulo de elasticidade (E) como estabelecido pela lei de Hooke [19].

O módulo de elasticidade na realidade está relacionado à força de ligação química entre os átomos do material. Neste caso pode-se assumir que quanto maior a força de ligação maior será o valor do módulo de elasticidade, contudo descontinuidades no material reduzem o valor macroscópico desta

grandeza, justamente por representarem a falta de ligações em determinadas regiões. Exemplos de descontinuidades são poros, trincas, microtrincas, etc [19]. Isto leva ao interesse em, por exemplo, avaliar o dano causado por choque térmico por meio da caracterização de algum dos módulos elásticos de um material, observando a evolução de tais propriedades. A Figura 3.4 mostra o decaimento do módulo de elasticidade (módulo de Young) retido (razão entre o módulo de elasticidade medido após o choque térmico e antes do mesmo) com a variação do número de ciclos térmicos e parametrizado pela variação de temperatura de choque térmico.

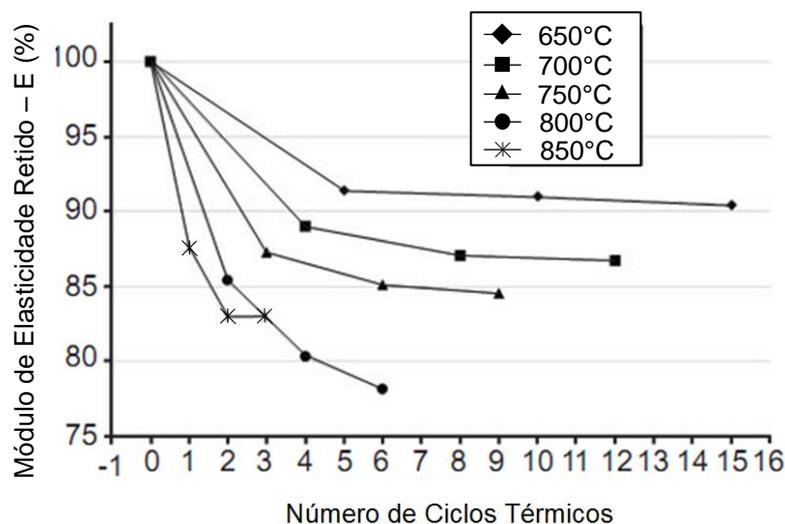


Figura 3.4 Gráfico dos valores de módulo de elasticidade retido em função do número de ciclos térmicos e parametrizado pela variação de temperatura de choque térmico (figura editada de [4]).

As medidas dos valores de módulo de elasticidade podem ser realizadas por dois tipos de técnicas distintas, estáticas ou dinâmicas. A primeira consiste em utilizar a lei de Hooke e observar a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada em um corpo e a deformação gerada nele, por meio de um ensaio mecânico estático [19]. Os métodos dinâmicos, entretanto, relacionam os valores de módulo de elasticidade com as características dimensionais da amostra e suas frequências naturais de vibração (frequências de ressonância) [20]. A equação 3.5 mostra como é possível ser calculado o valor do módulo de Young pela técnica de ressonância de barras [21,22].

$$E = 0,94642 \frac{\rho l^4}{h^2} f_1^2 P, \quad (3.5)$$

em que f_1 representa a frequência de ressonância flexural fundamental, h é a dimensão da seção transversal paralela à direção de vibração e P é o fator de correção de Pickett para o modo fundamental, sendo l e ρ o comprimento da barra e a densidade volumétrica da mesma, respectivamente.

Já o amortecimento é uma propriedade de alto interesse tecnológico, por estar intimamente relacionado às características microestruturais de um material [23]. Tal propriedade representa a taxa de dissipação de energia mecânica no material, ou seja, materiais com altos valores de amortecimento possuem uma excelente eficiência em transformar a energia mecânica de vibração (ou oscilação) em outro tipo de energia, comumente em térmica por atrito de interfaces (ou outros mecanismos de atrito interno nos materiais) [24].

A técnica utilizada para medida de amortecimento baseia-se na resposta acústica do material, quando excitado. Um impacto gera vibrações no corpo, revelando suas frequências naturais de vibração, com isso pode ser calculado o amortecimento, utilizando-se de um modelo visco-elástico (massa-mola-amortecedor) e o método do decremento logarítmico [24].

A Figura 3.5 mostra um gráfico da amplitude de vibração em função do tempo, isto é, a resposta de uma frequência natural de um corpo com o tempo após uma excitação. O amortecimento caracteriza-se como a razão entre a amplitude a em um tempo t e a amplitude a em um tempo $t+\Pi d$, em que Π representa o período de oscilação e d o número de ciclos transcorridos [25].

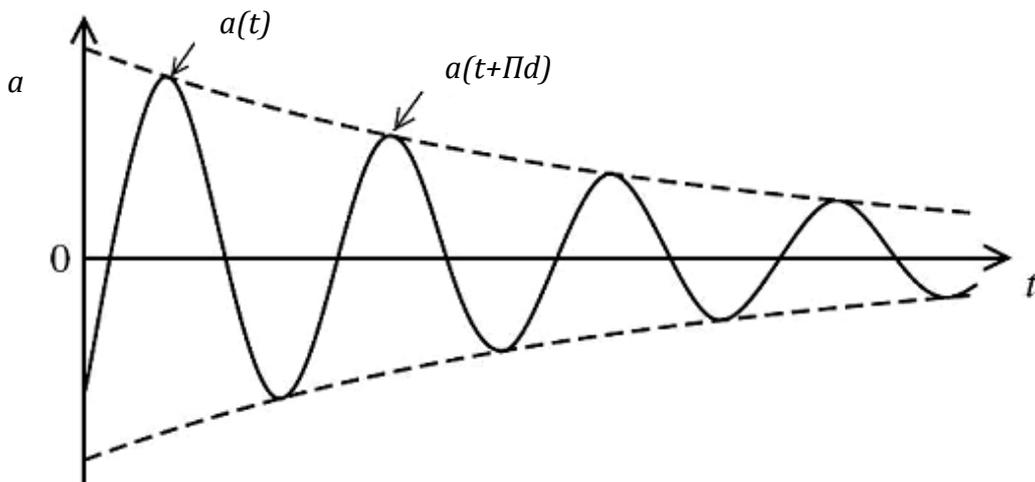


Figura 3.5 Amplitude de vibração em função do tempo de uma frequência natural de um corpo vibrando com amortecimento (figura editada de [25]).

O amortecimento é calculado a partir da evolução da amplitude média quadrada da frequência fundamental flexural ($a_1(t)$) durante o decremento logarítmico da região onde ocorre o decremento exponencial do sinal. Para realizar ajustes na curva é empregada a equação 3.6, onde é possível selecionar a região do sinal que será priorizado. Ajustando através do parâmetro s que assume valores entre 0,1 e 1 [26].

$$a_1(t) = \left(\frac{A_{01}^2}{2} \cdot e^{2\delta_1 t} + A_{wn}^2 \right)^{s/2}, \quad (3.6)$$

em que, A_{01} representa a amplitude inicial da primeira frequência flexural fundamental, δ_1 é o decremento logarítmico correspondente e A_{wn} representa o piso do ruído. A equação 3.7 mostra que o amortecimento (ζ) é a razão entre δ_1 e a primeira frequência fundamental flexural (f_1) [26].

$$\zeta = \delta_1 / f_1, \quad (3.7)$$

O amortecimento pode ser utilizado para análise de danos por choque térmico, bem como algum módulo de elasticidade, como pode ser observado na Figura 3.6.

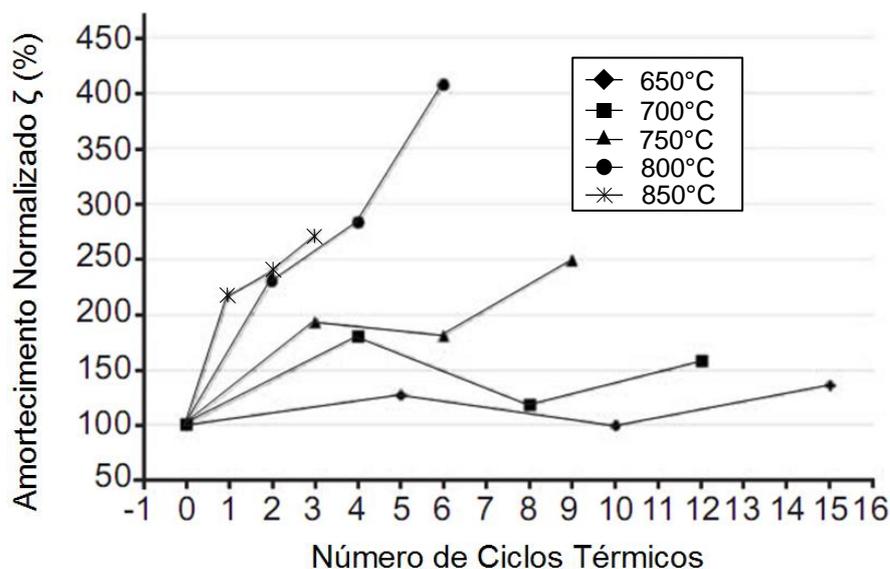


Figura 3.6 Gráfico do amortecimento normalizado em função do número de ciclos térmicos para diferentes variações de temperatura de choque térmico (figura editada de [4]).

Fica claro que um maior dano por choque térmico implica em maior área de superfície de trincas e assim, maior quantidade de agentes dissipadores de energia, por isso observa-se um aumento do amortecimento normalizado na Figura 3.6 [4]. Essa maior área superficial pode significar que o número de trincas aumentou ou que as trincas aumentaram de tamanho ou, ainda, ambos.

3.3 Fenômeno da Não-Linearidade

Um fenômeno interessante registrado na literatura é o comportamento elástico não-linear. Pode-se dividir esse fenômeno em duas partes: o comportamento elástico não-linear atômico; e o estrutural. O primeiro tem como origem a não-harmonicidade das forças interatômicas. O efeito não-linear estrutural é observado devido a presença de grãos duros, agregados ou cristais consolidados, além de trincas, discordâncias e outros defeitos, conhecidos como defeitos mesoscópicos [27,28].

Os efeitos provocados por agentes estruturais apresentam-se mais relevantes que os efeitos atômicos e se manifestam como mudanças nas frequên-

cias de ressonância, dependência do amortecimento com a amplitude de vibração, geração de harmônicos e relaxação [28,29].

O campo em que os fenômenos de não-linearidade tem maior destaque é a área de geologia, desde estudos sobre rochas até materiais sedimentares. Contudo, recentemente, notou-se que danos em sólidos, em geral, induzem comportamentos não-lineares, como em aços e plásticos. Este comportamento apresenta-se localizado em certas regiões nestes materiais, porém em rochas o efeito é observado no volume como um todo [29].

A microestrutura dos materiais refratários, por ser complexa, encaixa-se na descrição dos materiais que apresentam este comportamento não-linear. O dano por choque térmico inclusive aumenta a quantidade de características estruturais mesoscópicas, pois ocorrem nucleação e propagação de trincas [30].

Para o estudo deste comportamento em rochas, foram desenvolvidas teorias que apresentam modelos para descrever a não-linearidade. Guyer e McCall [27,31] sugeriram que o comportamento não-linear devido a agentes mesoscópicos pode ser descrito por um espaço Preisach-Mayergosz (modelo PM) [29].

Guyer e MaCall desenvolveram sua teoria aplicando o modelo PM para encontrar a resposta elástica de rochas, quando estas são submetidas a um certo histórico de tensões mecânicas. A solução de suas equações levava-os a identificar as características qualitativas na geração de harmônicos característicos da não-linearidade. O foco destes autores era prever as características elásticas do material utilizando-se da densidade de unidades mecânicas microscópicas ou utilizar-se do caminho inverso, medindo as propriedades elásticas para determinar esta densidade [27,31]. Na prática, pode-se entender estas unidades mecânicas microscópicas como agentes causadores dos fenômenos de não-linearidade, como trincas, discordâncias, etc. Assim, dependendo do grau de excitação, uma quantidade maior ou menor destes agentes seriam ativados, criando assim uma resposta não-linear com relação a amplitude de vibração.

3.3.1 Influência da Umidade

A umidade do meio também pode influenciar as medidas dos módulos elásticos e do amortecimento, isto porque a água pode adsorver-se a superfícies ou penetrar por forças de capilaridade no material. Esta umidade ativa mecanismos de não-linearidade [25,30]. Abeele mostrou uma variação de duas ordens de grandeza para o amortecimento em um tipo de rocha e quase uma ordem de grandeza para o módulo de elasticidade longitudinal em outra rocha, quando se variava o teor de umidade entre 0 e 99% dos poros abertos destas rochas [29].

Em um trabalho recente do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), foi constatado que a variação observada para rochas também pode ser verificada na área de refratários. A Figura 3.7 mostra a evolução do amortecimento de um material durante sua secagem [25].

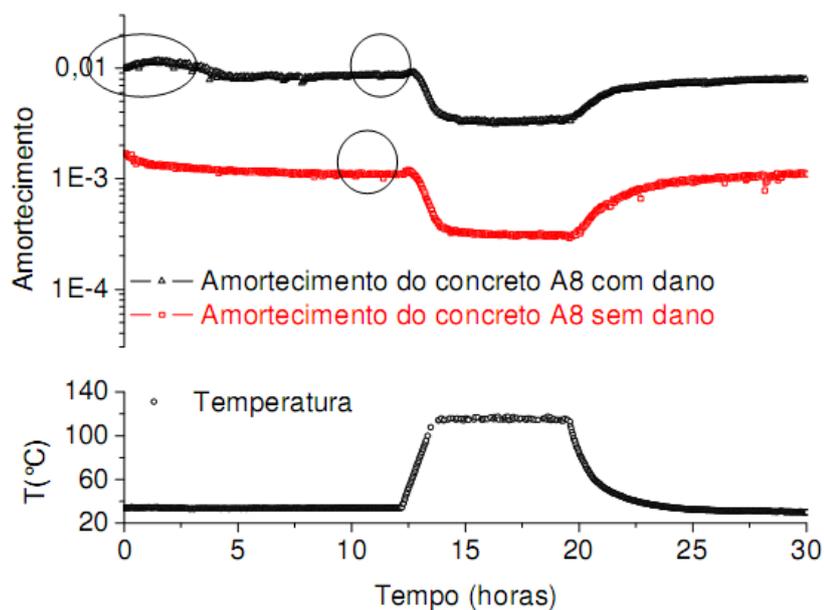


Figura 3.7 O gráfico superior mostra a evolução do amortecimento durante um ciclo de secagem e o inferior mostra a variação de temperatura imposta no experimento [25].

Os autores acreditam que a elevação no amortecimento no início da curva do material com dano deve-se a criação de um gradiente de umidade que

gera tensões mecânicas. Eles apontam também que é necessário um tempo mínimo para estabilização da propriedade após a secagem [25].

É possível observar na Figura 3.7 que o dano por choque térmico reduziu a sensibilidade do amortecimento em relação à umidade, uma vez que, os valores de amortecimento caíram aproximadamente uma ordem de grandeza no material sem dano e menos que isto para o material com dano por choque térmico [25].

Nos estudos conduzidos por Abeele é possível observar como a umidade atua nas propriedades elásticas e de amortecimento. A penetração de água em um material cerâmico pode ser dividida em três estágios. Primeiramente ocorre a adsorção das moléculas de água no sólido, devido às forças de atração das mesmas com os íons presentes no material, isto acontece em baixos níveis de saturação [29].

Para maiores níveis de saturação inicia-se o processo de condensação capilar, de tal modo que um menisco aparece dentro do capilar entre as fases líquida e gasosa da água. O potencial químico da condensação capilar pode ser escrito em termos da pressão capilar microscópica, definida como a diferença de pressão entre as fases gasosa e líquida da água (equação 3.8) [29].

$$\pi_c = \pi_g - \pi_l, \quad (3.8)$$

em que π_c representa a pressão capilar, π_g e π_l são a pressão do gás e do líquido, respectivamente. Esta pressão capilar pode ser correlacionada com a umidade relativa dentro do poro acima do menisco. A equação 3.9 apresenta a relação entre esta condição do meio e a pressão capilar [29].

$$\pi_c = -\frac{\rho_l \cdot R_v \cdot T}{\ln(UR)}, \quad (3.9)$$

Nesta equação ρ_l representa a densidade da água líquida, R_v é a constante universal dos gases para o vapor d'água, T é temperatura ambiente e UR representa a umidade relativa no poro. A Figura 3.8 apresenta um desenho representando o processo de adsorção seguido da condensação capilar e mostra como isto influencia na presença de água no corpo.

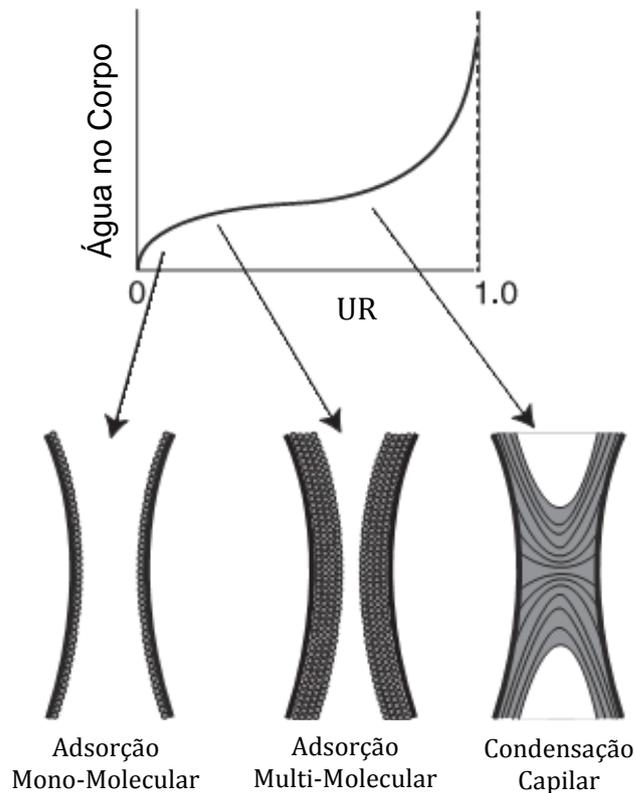


Figura 3.8 Desenho esquemático do processo de adsorção até a condensação capilar [29].

Conforme um corpo entra no estágio de condensação capilar, microforças surgem no interior do poro atraindo as superfícies do sólido uma em direção à outra, conseqüentemente uma força de reação π_c^R aparece no sólido, como ilustra a Figura 3.9. Assim, esta pressão capilar induz a contração do corpo como um todo. Quando observa-se a equação 3.9 é possível notar que conforme aumenta-se a umidade relativa, diminui a intensidade da pressão capilar, reduzindo o efeito de contração no corpo, ou seja, gerando uma expansão no material. O fenômeno é ilustrado pela Figura 3.10, no qual é possível observar a curva que representa a força resultante de reação na matriz em função da umidade relativa [29].

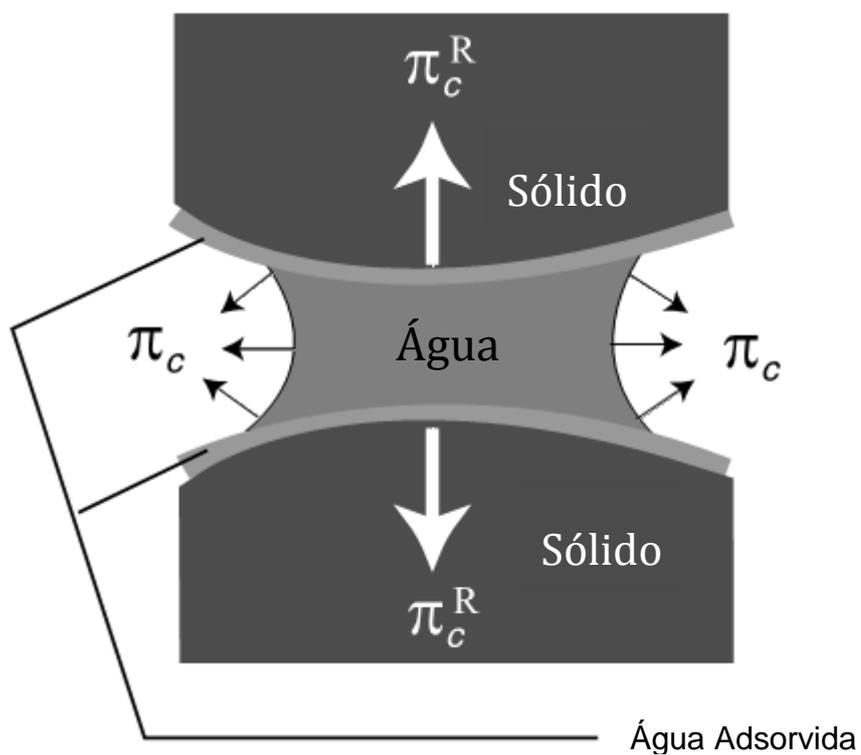


Figura 3.9 Desenho esquemático mostrando as microfórcas capilares [29].

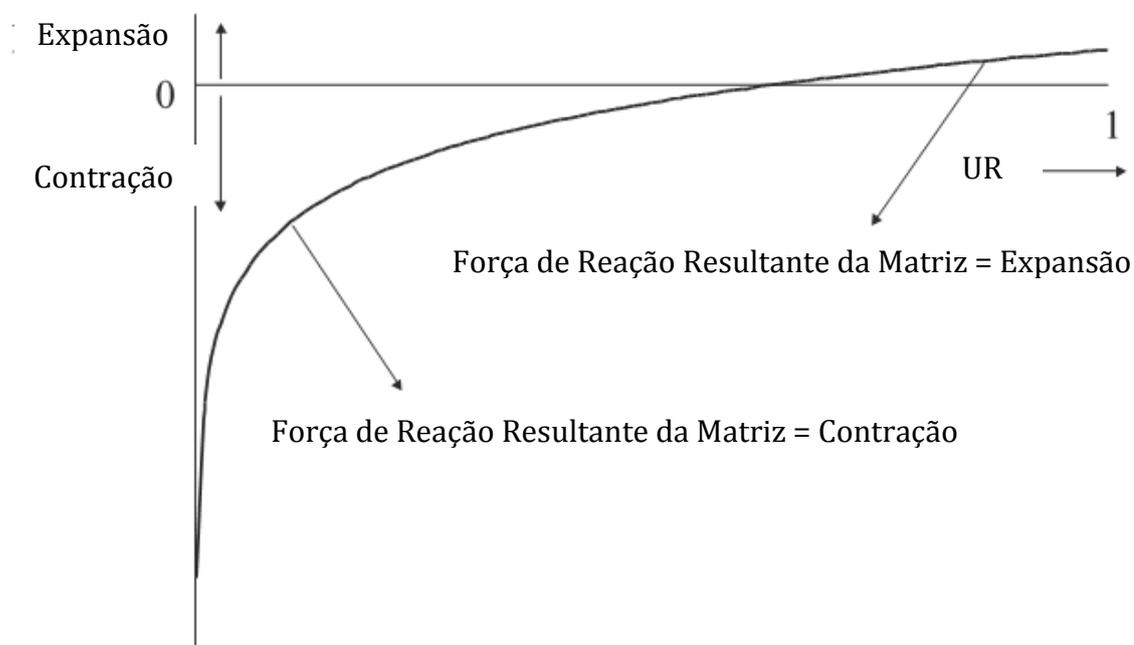


Figura 3.10 Forças de reação na matriz do corpo em função da umidade relativa [29].

A expansão da matriz resulta em uma queda de módulo de elasticidade e Abeele apresentou em seu trabalho os efeitos da umidade em rochas, como pode ser observado na Figura 3.11.

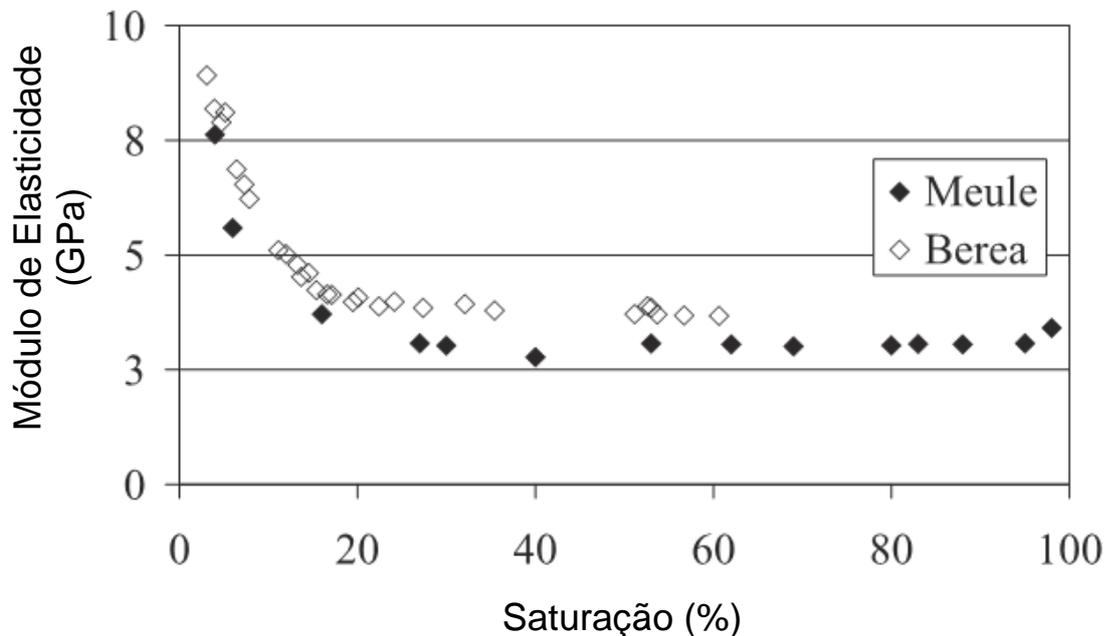


Figura 3.11 Módulo de elasticidade em função da saturação de água em dois tipos de rochas diferentes [29].

Lepage em seu estudo mostrou que para a alumina o módulo de elasticidade possui as mesmas características observadas em rochas por Abeele. Na Figura 3.12 o autor apresenta a variação na propriedade conforme aumenta-se o nível de água dentro do corpo, além disso é apontado como a temperatura de secagem influencia na evolução da rigidez do corpo conforme a água é retirada do material [32].

Em seu trabalho Lepage discute também a influência da água nos valores de amortecimento em alumina. Para o autor a adsorção de água leva ao aumento no valor do amortecimento, sendo que as ligações de hidrogênio são as principais responsáveis para que isso ocorra. Por outro lado a água livre presente (altos teores de umidade) colabora com uma queda no valor do amortecimento, pois esta funciona como um agente lubrificante no sistema [32].

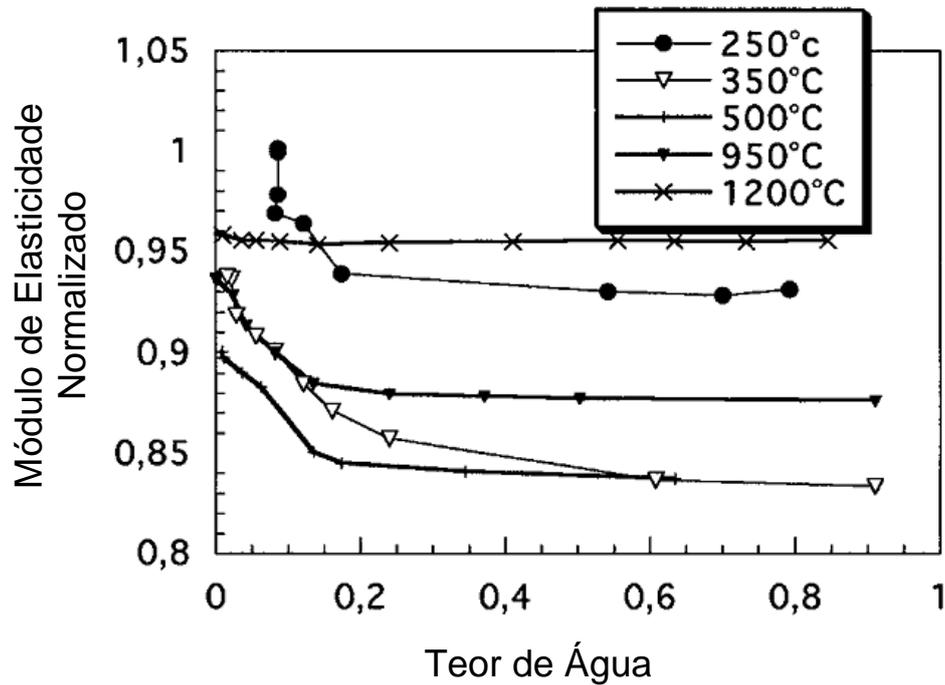


Figura 3.12 Variação do módulo de elasticidade normalizado em função do teor de água para diferentes temperaturas de secagem para alumina com teor de gibsite [32].

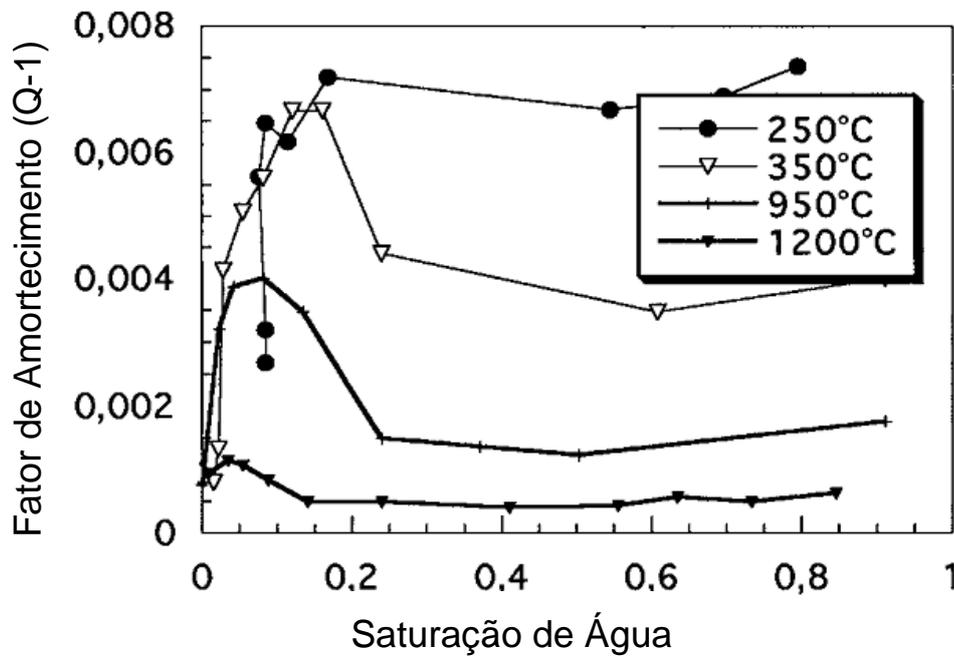


Figura 3.13 Variação no amortecimento em função do teor de água para diferentes temperaturas de secagem para alumina com teor de gibsite [32].

Assim, as medidas de amortecimento por técnica dinâmica não somente apresentam-se interessante para compreensão dos fenômenos de secagem do material, como também mostra a importância e as preocupações com relação às condições ambientais na medida de tal propriedade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Formulação dos Concretos de Alta Alumina

Amostras de concretos refratários de alta alumina foram utilizadas nos experimentos. Tais concretos possuem uma matriz de alumina feita da mistura das seguintes matérias-primas comerciais:

- TP 200 (ELFUSA);
- CL 370 (Almatis);
- CT 3000SG (Almatis);

O cimento utilizado para conferir resistência mecânica após sua cura é o EL61 da ELFUSA, um cimento de aluminatos de cálcio. Para moldagem dos concretos foi utilizado 4,5 a 4,8%-p de água com 0,65%-p de ácido cítrico anidro que atua como dispersante.

Os tipos e tamanhos dos agregados variam com a formulação utilizada. As formulações A2 e A8 são produzidas com agregados de alumina eletrofundida branca (ELFUSA) e a formulação Z2 possui agregados eutéticos de alumina/zircônia eletrofundidos (ELFUSA).

Todas as formulações possuem o mesmo coeficiente de empacotamento de Andreasen de 0,26. As formulações A2 e Z2 possuem um tamanho máximo de agregado igual a 2,3 mm e em A8 este tamanho chega a 8 mm.

Estas formulações se tornam convenientes para o estudo devido às diferenças existentes entre elas. Pode ser comparado entre A2 e A8 o efeito de diferentes tamanhos de agregados em formulações com características químicas iguais, por outro lado foi possível observar entre A2 e Z2 como a composição química e a microestrutura influenciaram materiais com distribuição e tamanho de partículas semelhantes.

As amostras foram preparadas a partir da pesagem das matérias-primas em uma balança GEHAKA BG200. Posteriormente misturadas por agitação manual dentro de um saco plástico e despejadas dentro da cuba de um misturador planetário, dentro do qual ocorre mistura com adição de água por um pe-

ríodo de 5 min. A massa obtida após tal procedimento foi vertida em moldes metálicos, previamente preparados com desmoldante, sob vibração.

O molde com as amostras foi colocado dentro de um saco plástico, dentro do qual a atmosfera foi mantida saturada de umidade e em temperatura constante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) por um período de 48 horas, sendo as primeiras 24 horas dentro do molde e as últimas 24 horas, desmoldadas, foram mantidas dentro do mesmo saco plástico sob as mesmas condições, para completar a cura do material.

Após a cura, as amostras foram levadas para uma mufla EDG 700, para iniciar a secagem e calcinação do material. A temperatura é elevada da temperatura ambiente para 250°C a uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e permanece por 5 horas em tal temperatura. Posteriormente, a temperatura é elevada de 250°C para 400°C a mesma taxa de aquecimento e permanece em tal temperatura por 5 horas. Finalmente, a temperatura é elevada a 650°C a taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e permanece nesta temperatura por 6 horas. Após a calcinação, a temperatura é reduzida a ambiente a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A secagem e calcinação é necessária para a eliminação de voláteis como a água livre e estrutural presentes no material após a cura, evitando-se assim a explosão da amostra durante a sinterização devido à alta pressão interna dos voláteis formados.

A última etapa na preparação das amostras é a sinterização, que foi feita em um forno LINDBERG BLUE M. A temperatura do forno é elevada da temperatura ambiente a 900°C a uma taxa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, posteriormente, esta taxa muda para $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1450°C , na qual permanece por 10 horas. O resfriamento é realizado a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

4.2 Medida das Propriedades Elásticas por Técnica Dinâmica

As medidas de propriedades elásticas dos materiais foram realizadas no Sonelastic[®] da empresa ATCP Engenharia Física, de São Carlos-SP, que consiste em um equipamento para medidas destas propriedades pela técnica de impulso.

Para a medida do amortecimento, uma amostra na forma de barra com aproximadamente 25 x 25 x 150 mm é posicionada sobre dois apoios (fios de aço com 0,3 mm de diâmetro) na posição dos nós da primeira frequência natural flexural. Um microfone direcional é posicionado sobre o centro da amostra a uma distância de 5 mm da superfície e um impulsionador centralizado abaixo dela. Para obtenção dos valores de coeficiente de Poisson a configuração de microfone e impulsionador deve ser alterada para que seja possível captar a primeira frequência natural torcional, como mostra a Figura 4.1.

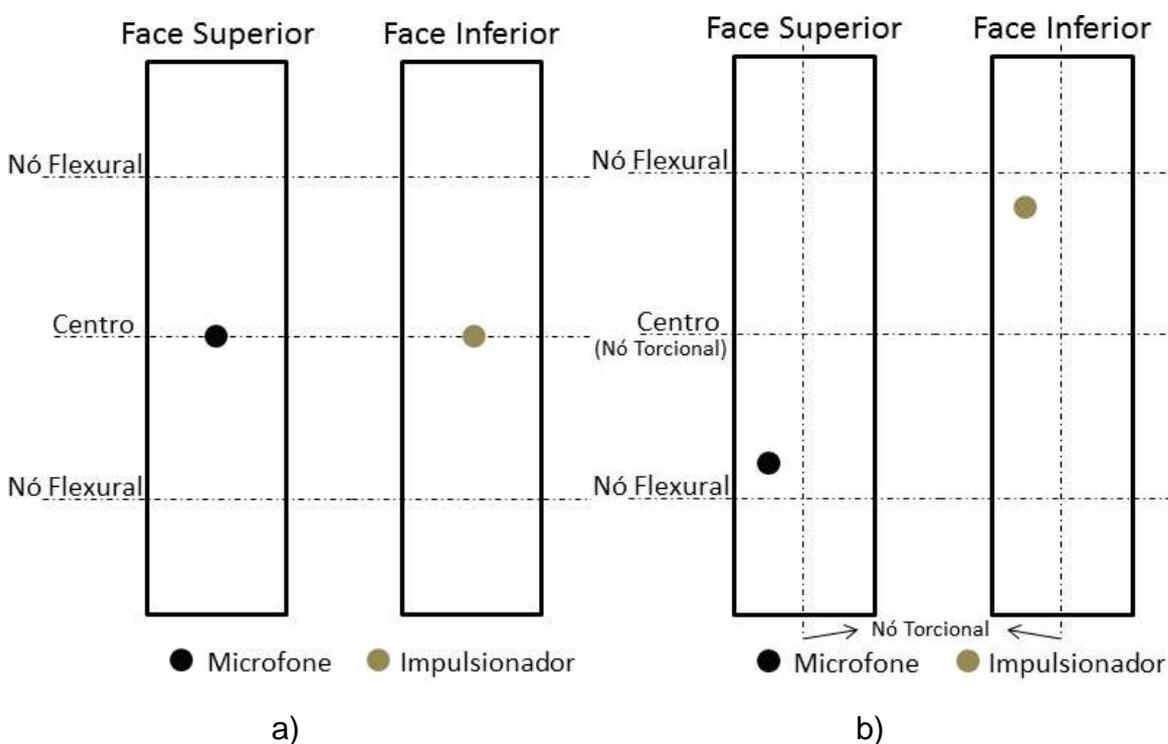


Figura 4.1 Posicionamento de microfone e impulsionador para a) medida do amortecimento e b) medida do coeficiente de Poisson.

Antes de iniciar a medida, é necessário realizar alguns ajustes no *software*, como adicionar as dimensões e a massa do corpo-de-prova, além de selecionar qual a diferença de potencial elétrico aplicada no indutor do impulsionador para controlar a força do impacto de seu pino contra a amostra.

Em seguida, basta acionar o impulsionador para que seja gerado o impacto (impulso) na amostra e assim produzir a vibração da barra. O *software* receberá os dados do microfone e calculará o valor do amortecimento baseado

no decaimento do sinal sonoro e o módulo de elasticidade baseado nas características físicas e frequências fundamentais flexurais de vibração.

Além do valor absoluto de módulo de elasticidade é interessante para o trabalho o estudo dos valores retidos da propriedade. O módulo de elasticidade retido consiste em calcular a razão entre o valor da propriedade depois do choque térmico e antes dele, multiplicando por 100. Já o amortecimento normalizado também se mostra útil no presente estudo, ele consiste em calcular a razão entre o amortecimento antes e após o choque térmico.

Para a medida de não-linearidade foi necessário tomar as medidas de amortecimento variando a amplitude de vibração da amostra, ou seja, alterando no *software* a diferença de potencial elétrico aplicada ao indutor. Foram levantadas curvas de valores de amortecimentos pela diferença de potencial, como mostrado na Figura 4.2.

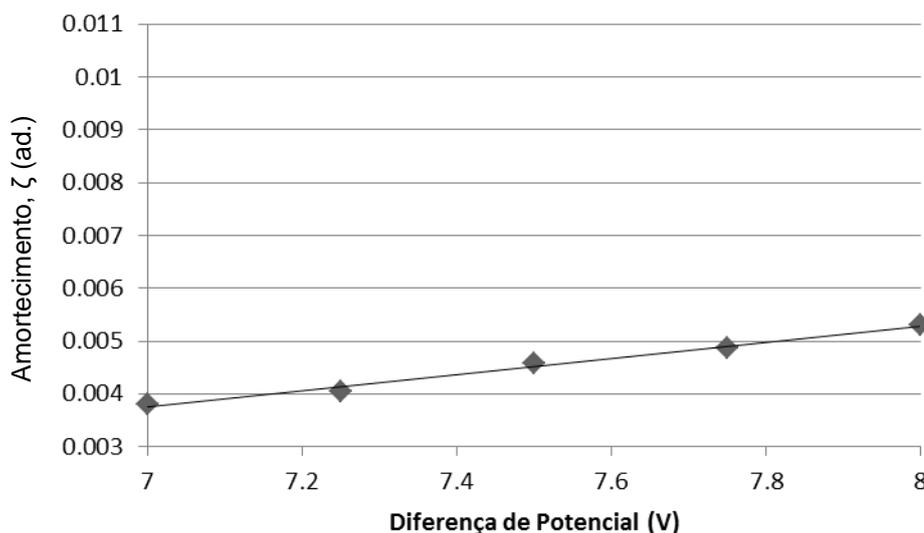


Figura 4.2 Gráfico do valor de amortecimento, ζ , em função da diferença de potencial elétrico no indutor do impulsor.

4.2.1 Teste de Secagem em Estufa

Após a sinterização, foram medidas as massas das amostras (massa seca) e posteriormente as mesmas foram submersas em um recipiente com água, que foi acoplado a uma bomba de vácuo, que permaneceu ligada por 30

min de modo que sua porosidade aberta ficasse completamente saturada com água.

A partir deste momento realizou-se o ciclo de ensaio que constituía em pesar a amostra em uma balança GEHAKA BG200, realizar a medida de módulo de elasticidade e amortecimento no Sonelastic[®], levar a amostra até uma estufa com temperatura de 50°C, para iniciar a secagem. A amostra permanecia na estufa por 20 min. Quando retirada foi levada a uma bancada para homogeneização da temperatura com o ambiente, processo que leva 40 min. Ao final, a amostra foi pesada novamente, iniciando a próxima etapa do ciclo.

Este procedimento cíclico foi realizado até o momento em que a amostra atingiu sua massa seca. O valor obtido para o teor de umidade é a razão entre a diferença da massa no momento do ensaio e a do corpo seco dividido pela diferença da massa do corpo saturado de água e o corpo seco, multiplicado por 100.

4.2.2 Teste de Secagem em Sílica Gel

Assim como no procedimento descrito na seção 4.2.1, as amostras também foram saturadas com água utilizando-se de uma bomba de vácuo.

Após a saturação as amostras foram levadas para serem ensaiadas no Sonelastic[®] cuja parte sensorial se encontrava dentro de uma câmara vedada com a presença de aproximadamente 2 kg de sílica gel seca.

Para realização deste ensaio utilizou-se o Sonelastic[®] no modo automático, em que o equipamento faz uma aquisição de módulo de elasticidade e amortecimento por minuto. Após aproximadamente 24 horas o ensaio era interrompido e a amostra era pesada em uma balança GEHAKA BG200 para conferir se o corpo-de-prova já se encontrava com sua massa seca novamente.

4.3 Procedimento de Choque Térmico

Os choques térmicos foram realizados em uma mufla EDG 3000. Foram realizados ensaios de choque térmico com duas variações de temperatura distintas (400°C e 600°C), além de variar o número de ciclos térmicos entre 0

(amostra que não sofreu choque) e 7 ciclos térmicos. Portanto, foi possível observar como variam as propriedades de interesse com a variação da severidade de choque térmico e do número de ciclos de choque térmico.

Para cada variação de temperatura de choque térmico, existiu um conjunto de três amostras de cada material. Estas amostras foram inseridas três a três na mufla com a temperatura já estabilizada a 425°C ou 625°C. Permanecendo por 45 minutos para homogeneização da temperatura e posteriormente foram jogadas em um balde com água circulante a temperatura ambiente.

Após o choque térmico, as amostras foram levadas a uma estufa com temperatura fixa de 110°C para secagem por 12 horas. Finalmente, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas no ambiente por outras 12 horas para estabilização da umidade adsorvida, estando, assim, prontas para as análises.

4.4 Medidas de Porosidade Aparente e Porosimetria de Mercúrio

A porosidade aparente das amostras foi medida utilizando-se método de imersão.

Após deixar as amostras submersas e sob vácuo por 30 min, estas foram levadas para uma balança GEHAKA BG200 com todo o dispositivo necessário para obtenção do peso imerso, posteriormente obteve-se o peso úmido, após a retirada do excesso de água.

Para obtenção do peso seco, as amostras foram levadas primeiramente à uma estufa com temperatura de 110°C por 24 horas, para depois medir a massa seca em uma balança GEHAKA BG200.

O cálculo da porosidade foi realizado utilizando-se da equação 4.1.

$$P.A. = 100 \cdot \frac{PU - PS}{PU - PI} , \quad (4.1)$$

Onde *P.A.* representa a porosidade aparente, *PU* é o peso úmido, *PS* o peso seco e por fim *PI* o peso imerso.

A distribuição do tamanho de poros e a área total de poros foram obtidas pela técnica de porosimetria de mercúrio, utilizando-se o porosímetro *AutoPore IV* da fabricante *Micromeritics* no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da

USINAS SIDERÚRGICAS DE MINAS GERAIS – USIMINAS S.A. (Ipatinga-MG). Para este ensaio, foram cortadas amostras cúbicas de 1x1x1 cm dos corpos-de-prova.

4.5 Módulo de Ruptura

O módulo de ruptura das amostras foi obtido por meio da técnica de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos universal da fabricante MTS (Material Testing System), modelo 810 e controlador TestStar IIs.

Este ensaio consiste em posicionar o corpo-de-prova sobre dois apoios inferiores, equidistantes do centro de aplicação de carga, enquanto um apoio superior paralelo e equidistante dos apoios inferiores aplica uma carga no material submetendo a amostra a uma sollicitação mecânica de flexão, como mostrado na Figura 4.3.

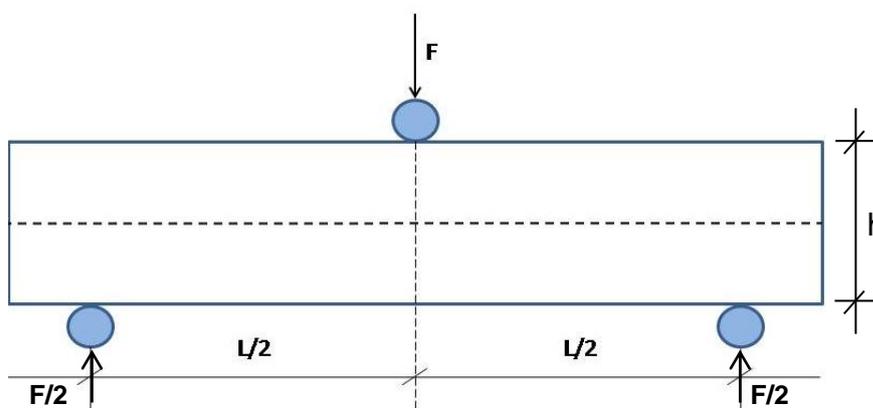


Figura 4.3 Desenho esquemático da disposição da amostra em um ensaio de flexão em três pontos (vista frontal).

Para o cálculo do módulo de ruptura (MOR) utilizou-se da equação 4.2.

$$MOR = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot h^2} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot y}{L}\right), \quad (4.2)$$

em que $F_{m\acute{a}x}$ representa a carga máxima aplicada pela máquina, L é a distância entre os apoios inferiores (125 mm), b é a largura do corpo-de-prova (25 mm), h é a altura da amostra (25 mm) e y representa a distância que a fratura ocorreu do centro de aplicação de carga projetado sobre a face inferior do corpo de prova.

4.6 Análise Microestrutural

O intuito da análise microestrutural é compreender as razões dos fenômenos observados neste estudo. A compreensão dos resultados de choque térmico e da influência da umidade nas propriedades elásticas e de amortecimento tem forte ligação com a microestrutura dos materiais.

Para a análise microestrutural as amostras foram cortadas em fatias de suas secções transversais e retificadas com um rebolo de acabamento diamantado em uma retífica FERDIMAT.

Para revelação de elementos microestruturais como trincas foi utilizado fucsina em solução com água. Esta solução foi aplicada na superfície a ser analisada com o auxílio de um pincel.

As fotografias foram tiradas utilizando-se de uma câmera fotográfica Nikon COOLPIX, modelo P510 e posteriormente tratadas pelo *software* Microsoft PowerPoint 2010. O tratamento de imagem consistiu em passar as fotomicrografias para a escala de cinza, alterar contraste e brilho para revelação dos elementos microestruturais (agregados, poros e trincas).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O trabalho apresentou dois aspectos importantes a serem discutidos: a caracterização do dano causado por choque térmico nos materiais estudados e os efeitos da presença de água nos valores de amortecimento e módulo de elasticidade. Desta maneira é possível compreender a relevância da caracterização de tais propriedades, aliado as facilidades de medida por técnica dinâmica.

Além disso, foi possível analisar o fenômeno de não-linearidade e compreender algumas de suas implicações na medida do módulo de elasticidade e principalmente do amortecimento.

5.1 Resistência ao Dano por Choque térmico

As amostras foram submetidas a sete ciclos térmicos com ΔT de 400 e 600°C, sendo que cada tipo de material (A2, A8 e Z2) possuía um conjunto de três amostras para cada ΔT diferente.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram respectivamente, a variação no valor absoluto e normalizado de amortecimento em função do número de ciclos térmicos, para um ΔT de 600°C. É possível observar que em termos de valores absolutos, o material Z2 é o que apresenta os maiores valores de amortecimento, seguido por A8 e A2, mesmo para o material que não sofreu ciclagem térmica. Isso implica que este material já se apresenta trincado após o processo de sinterização, como pode ser observado na Figura 5.3.

Quanto maior o valor do amortecimento, mais trincado encontra-se o material, pois trincas são agentes dissipadores de energia mecânica vibracional. Uma vibração induz as duas superfícies das trincas a se atritarem, gerando dissipação desta energia mecânica. Os resultados apresentam-se coerentes com o esperado, pois conforme aumenta-se o número de ciclos térmicos os valores de amortecimento crescem (Figuras 5.1 e 5.2).

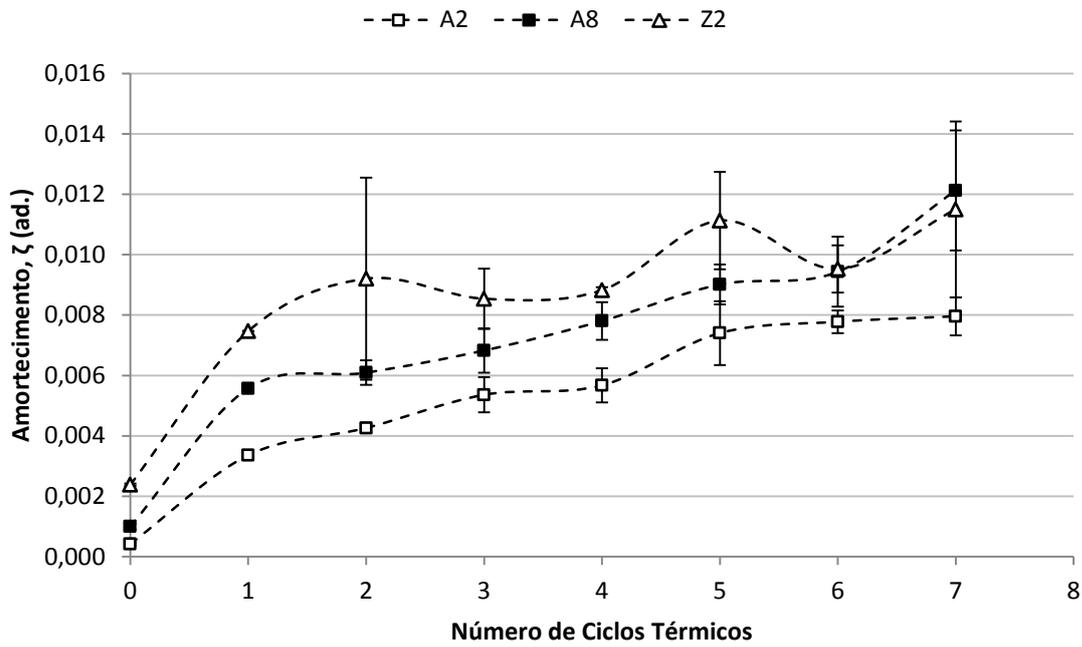


Figura 5.1 Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.

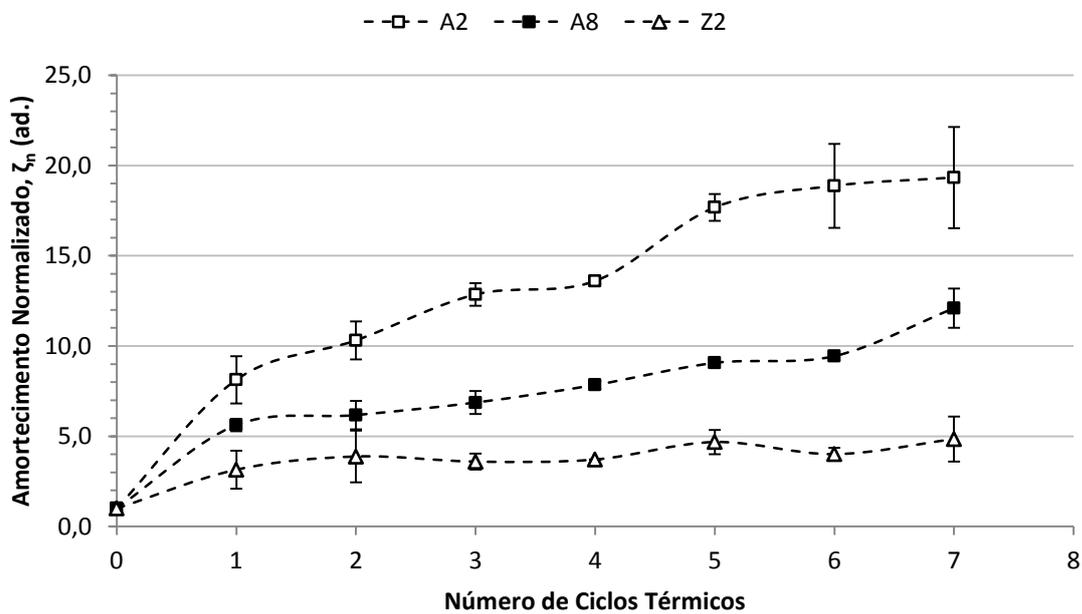


Figura 5.2 Gráfico do amortecimento normalizado em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.

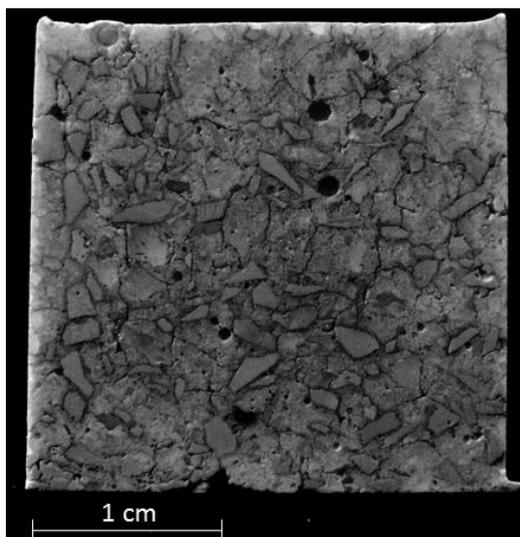


Figura 5.3 Fotografia de uma seção transversal de uma amostra Z2 sem dano por choque térmico.

Para compreender melhor como o amortecimento serve de ferramenta para análise de dano causado por choque térmico, é necessário observar os valores normalizados de amortecimento em função do número de ciclos térmicos (Figura 5.2). O amortecimento normalizado consiste em dividir o valor absoluto de amortecimento pelo mesmo no ciclo zero, ou seja, material sem dano.

Na Figura 5.2 é possível observar que apesar de um maior valor absoluto de amortecimento de Z2, seus valores relativos foram mais baixos que os demais materiais. Esta inversão também pode ser observada para o material A2.

Isto implicaria que proporcionalmente o material Z2 sofreu menos dano entre todos, pois suas trincas apesar de existentes no corpo sem ciclagem térmica, cresceram menos, proporcionalmente, do que nos outros materiais de estudo. Entretanto, esta afirmação pode não ser condizente com o observado nos gráficos de módulo de elasticidade das Figuras 5.4 e 5.5.

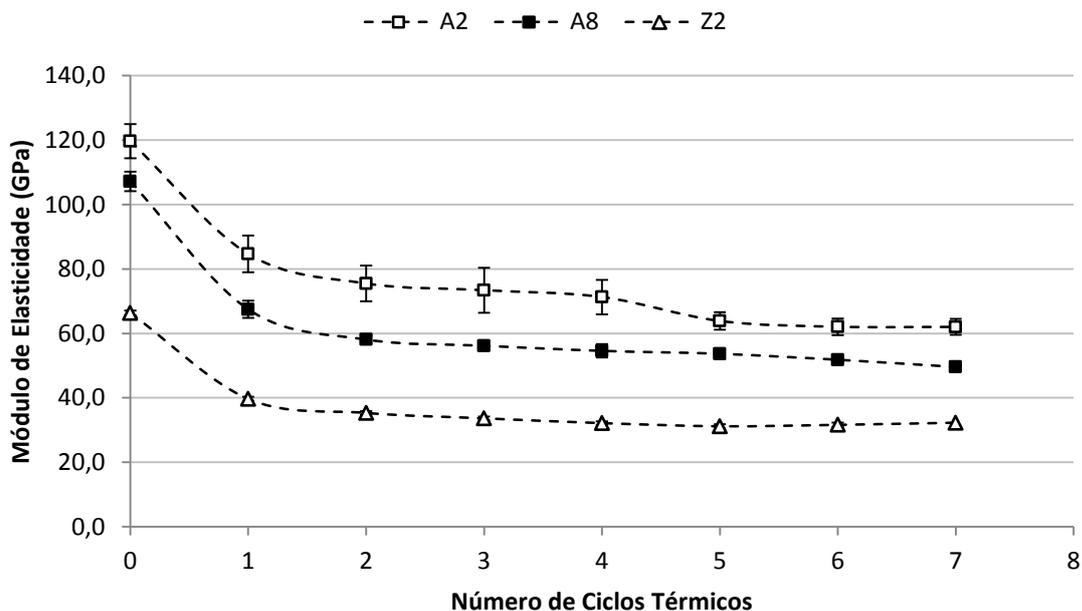


Figura 5.4 Gráfico do módulo de elasticidade em função do número de ciclos térmicos ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.

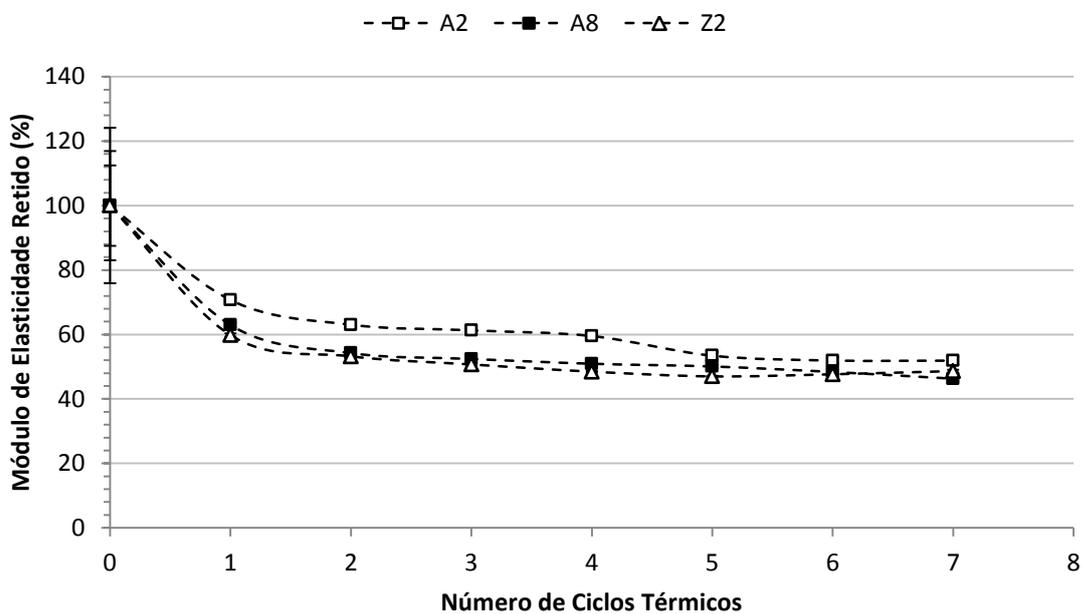


Figura 5.5 Gráfico de módulo de elasticidade retido em função do número de ciclos térmico ($\Delta T=600^{\circ}\text{C}$), para os materiais A2, A8 e Z2.

As fotografias apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7 sugerem que Z2 apresenta um sistema muito mais trincado do que A2 antes e depois do choque

térmico. Isto condiz com os resultados de módulo de elasticidade nas Figuras 5.4 e 5.5. É possível notar que o módulo de elasticidade absoluto e relativo de A2 permanece maior que os valores para Z2. Isto implica que o volume relativo de trincas em Z2 cresceu mais que em A2, pois seu módulo elástico já era muito baixo antes do choque térmico (Figura 5.5).

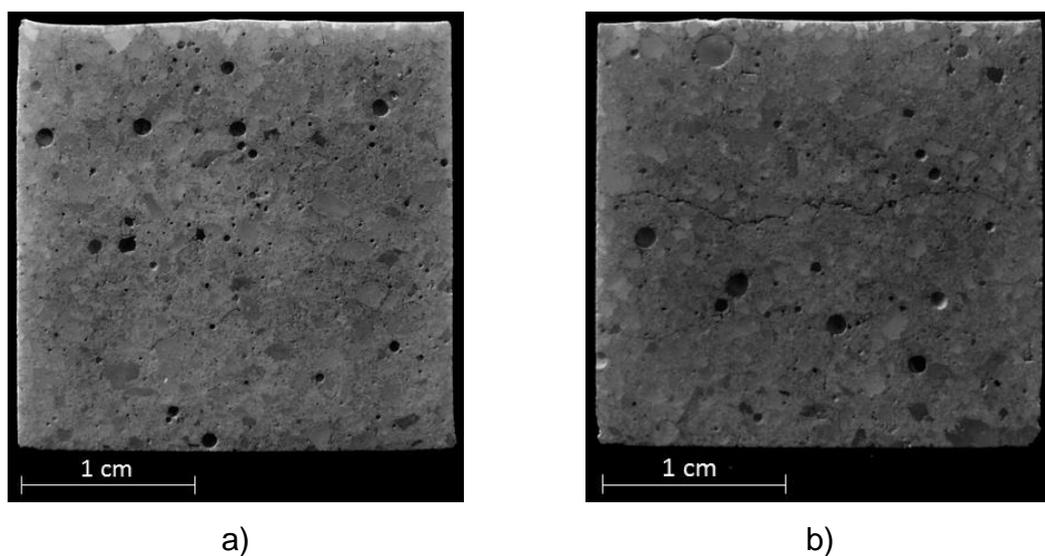


Figura 5.6 Fotografia da seção transversal de A2 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).

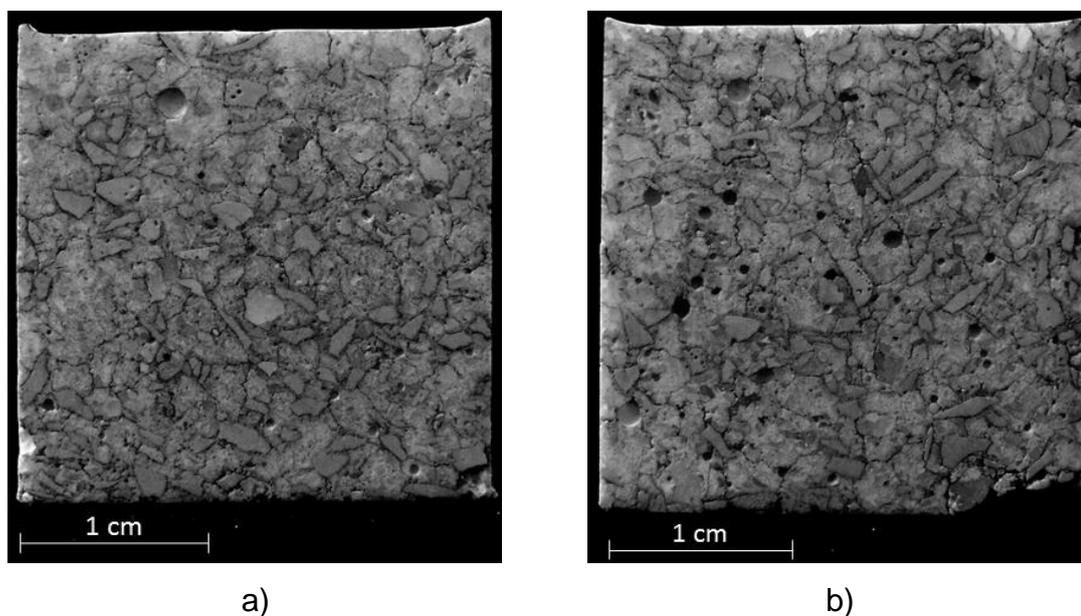


Figura 5.7 Fotografia da seção transversal de Z2 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).

A natureza do módulo de elasticidade está intimamente ligada à do amortecimento, pois se há mais trincas no material então podem existir mais interfaces atritantes. Contudo, o amortecimento mostrou-se muito mais sensível ao tipo de interface formada. A energia dissipada em uma interface matriz-matriz ($m-m$) possivelmente será diferente da energia dissipada em uma interface matriz-agregado ($m-a$) e provavelmente é esta a origem da falta de correlação entre as propriedades neste estudo.

Se a interface $m-a$ dissipasse mais energia do que a $m-m$, então pode-se imaginar que o material A2 não possui o principal agente dissipador de energia antes de sofrer o dano por choque térmico (Figura 5.6a). Contudo, após a ciclagem térmica o material apresenta uma única trinca (possível de ser observada) que percorre toda a largura do corpo (Figura 5.6b), criando inúmeras interfaces $m-a$. Observando Z2, é possível notar que antes mesmo do material sofrer a ciclagem térmica, ele já possuía inúmeras interfaces $m-a$. Para esta escala de observação quase todos os agregados já estão circundados por uma trinca. Assim, quando o choque térmico é aplicado, as trincas de Z2 cresceriam predominantemente na região da matriz.

Mesmo o módulo de elasticidade mostrando que proporcionalmente a quantidade de trincas em Z2 após o dano é maior que em A2, o amortecimento mostra que as características das trincas criadas em A2 são muito distintas das que foram criadas em Z2. Isto se apresenta como uma contribuição muito importante para se compreender a natureza do dano causado por choque térmico em diferentes microestruturas.

Os materiais utilizados no estudo foram pensados de tal maneira que apresentassem diferenças microestruturais significativas, para que pudesse ser observada a relevância destes elementos microestruturais na resistência do material ao dano causado por choque térmico.

Quando comparados os materiais com mesmo tamanho de agregado (A2 e Z2) é possível notar que Z2 já sai trincado pós-sinterização (confirmado pelas Figuras 5.3, 5.4 e 5.7a), possuindo uma menor capacidade de armazenar energia elástica que A2, com isso a energia disponível para propagação de trincas é menor.

Quando o tamanho do agregado é alterado (A2 e A8) também pode-se pensar de maneira semelhante. O material A8 apresenta menores valores de módulo de elasticidade (Figura 5.4) que A2, assim A8 armazena menos energia que A2. Sendo que é possível que o menor valor de módulo de elasticidade de A8 venha da alta porosidade de seus agregados, muito embora os agregados maiores funcionem como eficientes barreiras a propagação de trincas, como mostra a Figura 5.8. Aparentemente o principal mecanismo de tenacificação presente em A8 é a deflexão de trincas, favorecida pelo maior tamanho dos agregados quando comparados com a microestrutura de A2 (Figuras 5.6 e 5.8). Além disso, A8 não possui mecanismos de ramificação de trinca induzido por microtrincamento, presente em Z2.

A complexidade de um choque térmico dificulta compreender se a microestrutura do material desempenha um papel mais relevante que a baixa energia elástica armazenada na resistência de um material a este tipo de ciclagem. A resistência de um material ao dano causado por choque térmico depende de dois fatores, energia elástica armazenada e capacidade do material absorver tal energia, ponderar o efeito de cada um destes fatores torna-se muito complicado após o fenômeno de choque térmico. Contudo, é possível afirmar que os materiais A8 e Z2 apresentam mais defeitos que A2, pós-sinterização, devido aos agregados porosos e a transformação de fase característica da zircônia, respectivamente.

Para analisar o dano causado por choque térmico é comum observar os valores retidos de módulo de elasticidade após a ciclagem térmica, sendo o módulo de elasticidade retido a razão entre o valor da propriedade após o ciclo térmico e seu valor antes da ciclagem, multiplicado por 100. A Figura 5.5 apresentou os valores de módulo de elasticidade retido para os sete ciclos térmicos com ΔT de 600°C. Apesar de possuírem valores distintos de módulo de elasticidade inicial, os materiais apresentaram valores retidos próximos, com A2 apresentando valores superiores em relação a A8 e Z2.

Isto implica que pelo módulo de elasticidade, o material A2 possui um desempenho superior quanto à resistência ao dano por choque térmico. No início do estudo esperava-se que A2 possuísse o pior desempenho, pois os

únicos elementos microestruturais responsáveis por dificultar o crescimento de trincas, são seus agregados com tamanho máximo de 2 mm. Assim, A8 por possuir agregados de maior tamanho tenderia a um desempenho superior a A2, bem como Z2 por sua transformação de fase da zircônia.

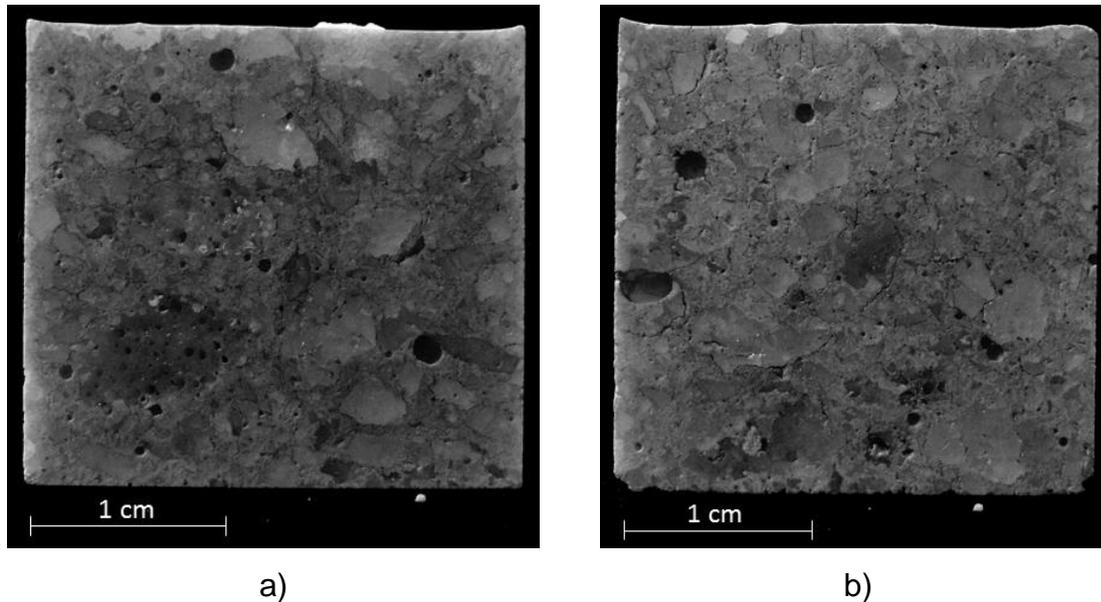


Figura 5.8 Fotografia da seção transversal de A8 a) sem choque térmico e b) pós choque térmico (7 ciclos com ΔT de 600°C).

Esta discrepância entre o esperado e o que ocorreu pode ser explicado pela natureza do módulo de elasticidade. Esta propriedade do material depende da quantidade total de defeitos. Assim, não há diferença entre um material que possui muitas trincas curtas e um material que apresente poucas trincas longas, uma vez que o volume total de descontinuidade seja o mesmo.

A força motriz da propagação de trincas em um choque térmico é a energia elástica armazenada, portanto, se um material possui trincas de mesmo tamanho e baixa concentração, cada uma dessas trincas consumirá parte desta energia elástica, transformando-a em energia termodinâmica de superfície. Pela baixa concentração de trincas no material, cada uma delas crescerá significativamente.

Supondo agora que em outro material a concentração de trincas é maior do que no caso anterior, apesar dos defeitos possuírem o mesmo tamanho, sendo a energia elástica armazenada a mesma do primeiro caso, as trincas

deste material cresceriam menos, pois a energia elástica total será dividida entre um número maior de defeitos.

A variação do módulo de elasticidade destes materiais após choque térmico pode ser iguais, uma vez que esta propriedade depende do volume total de defeitos em um corpo, porém outra propriedade como o módulo de ruptura a situação pode ser diferente.

Como o módulo de ruptura está diretamente relacionado ao tamanho do maior defeito, o material em que as trincas ficaram maiores após o choque térmico tende a apresentar uma queda superior àquele em que as trincas cresceram menos. Isto mostra que o módulo de ruptura é muito mais sensível ao quanto as trincas crescem no material do que o módulo de elasticidade.

Para uma indústria que se utiliza de refratários com fim estrutural, é muito mais importante saber como varia a resistência mecânica dos materiais, pois é ela que determina a falha de uma estrutura. Assim, na aplicação de refratários, o módulo de ruptura desempenha um papel muito mais importante que o módulo de elasticidade.

Apesar de que em muitos casos as análises de dano causado por choque térmico através do módulo de elasticidade correspondem às feitas pelo módulo de ruptura, podem existir situações em que os resultados sejam discrepantes e nestes casos o módulo de ruptura sempre será a análise mais confiável.

Embora A2 apresente uma melhor resistência ao dano causado por choque térmico via módulo de elasticidade, segundo o gráfico na Figura 5.5, quando observa-se a variação percentual do módulo de ruptura de A2 e compara-a com A8 e Z2 a situação se inverte (Figura 5.9). Isto mostra que apesar da menor queda absoluta e percentual no módulo de elasticidade, em A2 as trincas cresceram mais (Figura 5.6b), tornando este material muito menos resistente ao dano causado pelas ciclagens térmicas.

A queda no módulo de ruptura de A2 é tão grande que, mesmo observando os valores absolutos desta propriedade, A2 apresenta o pior desempenho entre os três materiais após 7 ciclos térmicos com ΔT de 600°C (Tabela 5.1).

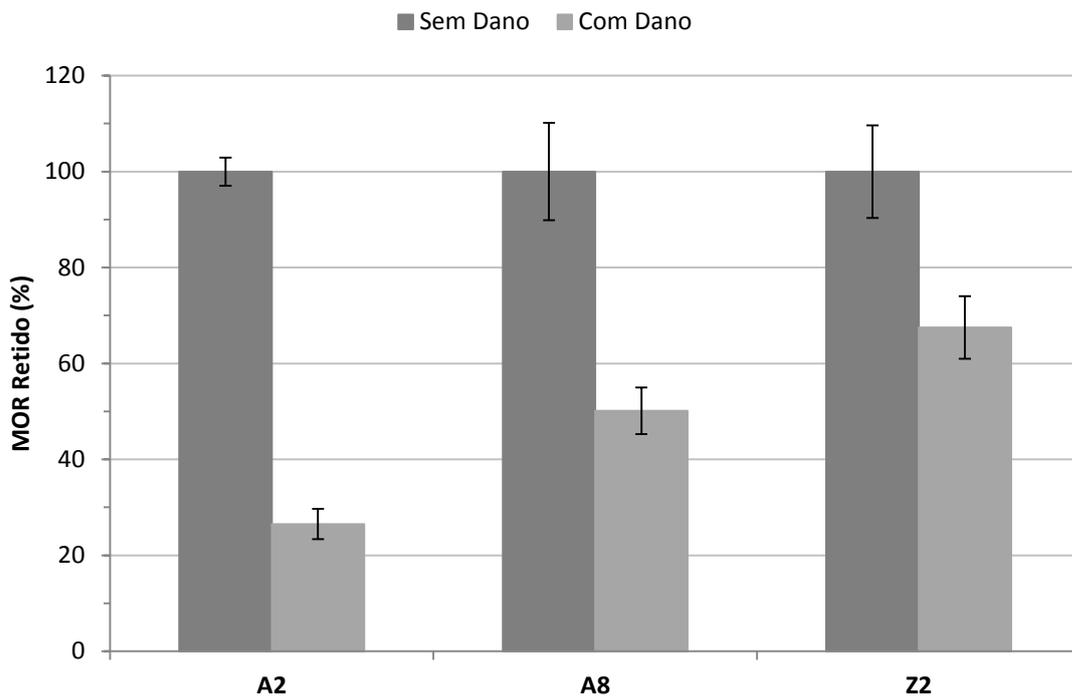


Figura 5.9 Módulo de ruptura retido dos materiais após 7 ciclos térmicos com ΔT de 600°C.

Tabela 5.1 Valores absolutos do módulo de ruptura para os três materiais estudados.

Material	MOR (MPa) Sem Dano	MOR (MPa) 7 Ciclos / $\Delta T = 600^\circ\text{C}$
A2	31,4 ± 0,7	8,3 ± 1,0
A8	18,9 ± 1,4	9,5 ± 0,6
Z2	16,0 ± 1,1	10,8 ± 0,7

As amostras que sofreram 7 ciclos térmicos com ΔT de 400°C (Figuras 5.10 e 5.11) apresentaram comportamento similar de módulo de elasticidade e amortecimento que as de ΔT de 600°C (Figuras 5.1, 5.2, 5.4 e 5.5).

É possível notar na Figura 5.10 que o choque térmico mais brando causa uma menor queda nos valores do módulo de elasticidade absoluto e normalizado. Como pode ser visto na Figura 5.5, os valores de módulo de elasticidade retido dos três materiais ficaram muito próximos, dificultando a análise de qual material apresentou menores valores retidos de módulo de elasticidade.

No caso do ΔT de 400°C esta diferença não se apresenta tão pequena e fica claro (Figura 5.10) que A2 sofreu uma menor queda percentual. Com relação ao amortecimento (Figura 5.11) é possível notar que o material Z2 apresentou o menor valor normalizado, mostrando que este material apresenta a melhor resistência ao dano causado por choque térmico. Neste caso, tanto o amortecimento absoluto quanto o normalizado apresentaram o mesmo comportamento das amostras que sofreram um ΔT de 600°C .

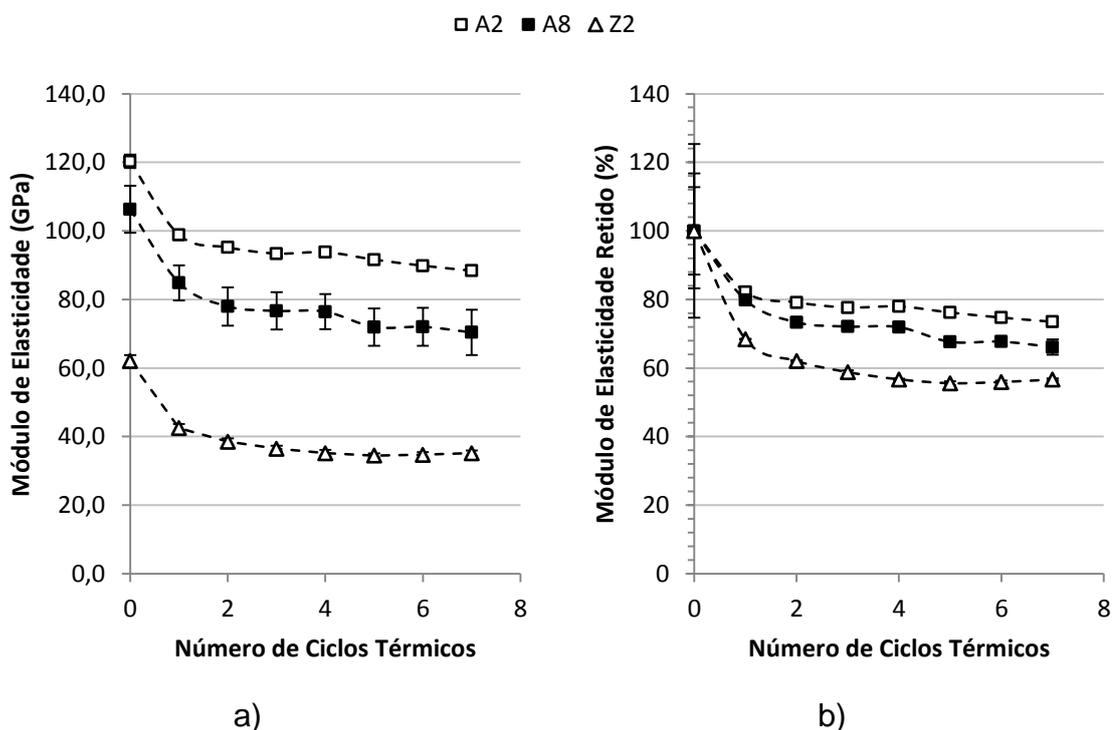


Figura 5.10 Módulo de elasticidade a) absoluto e b) normalizado em função do número de ciclos térmicos para um ΔT de 400°C , para os materiais A2, A8 e Z2.

Tanto as medidas de módulo de elasticidade quanto de amortecimento apresentaram-se coerentes quando comparado os valores absolutos e relativos para os distintos ΔT . Os maiores valores de módulo de elasticidade absoluto e relativo ocorreram no ΔT de 400°C , bem como os menores valores de amortecimento. Isto implica que ambas as técnicas são sensíveis ao ponto de diferenciar um mesmo material quando submetido a ciclagens térmicas diferentes.

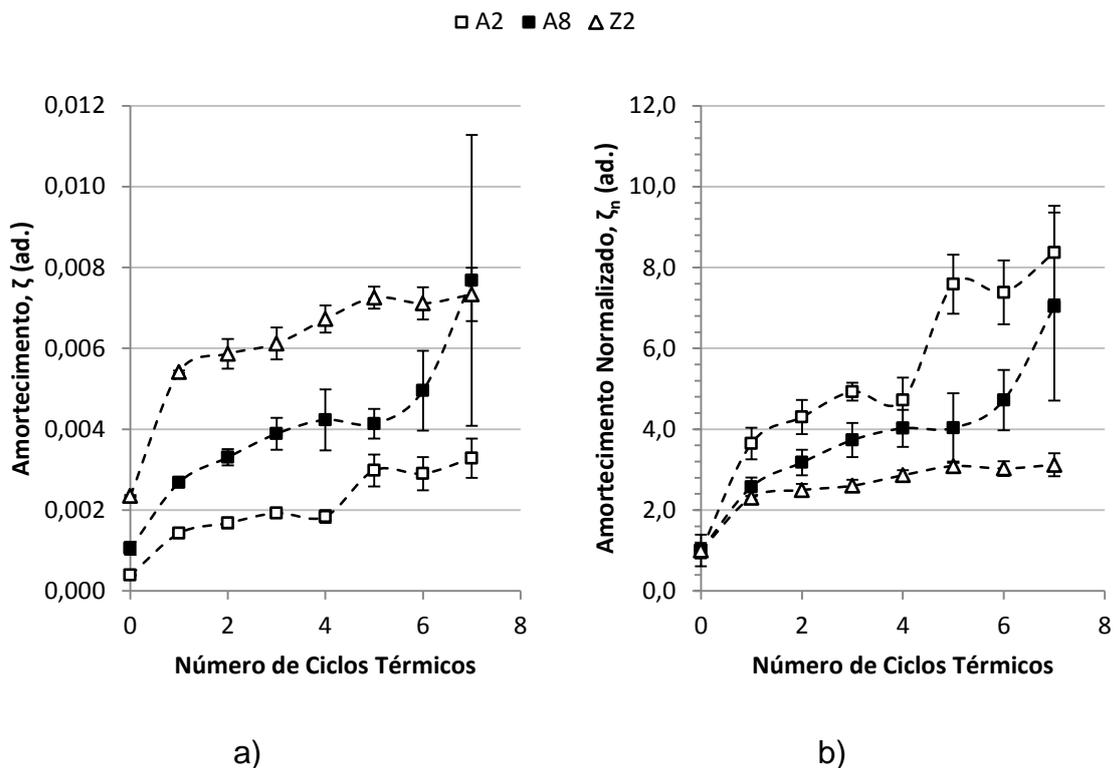


Figura 5.11 Gráfico de amortecimento a) absoluto e b) normalizado em função do número de ciclos térmicos para um ΔT de 400°C , para os materiais A2, A8 e Z2.

Fechando esta secção, destaca-se que para o grupo de materiais em estudo foi observado uma relação muito peculiar entre os valores retidos de módulo de ruptura e amortecimento normalizado. Isto implica que para estes materiais existe uma afinidade entre tais propriedades, embora o módulo de elasticidade não as acompanhe. Assim, pode-se dizer que o amortecimento normalizado conseguiria prever qual material sofreu o maior dano causado por choque térmico.

Isto é uma grande contribuição, pois a medida de amortecimento é feita por meio de uma técnica não destrutiva, que permite a utilização de uma mesma amostra ao longo de todo um estudo. Para a área de materiais cerâmicos em que os defeitos são inerentes a fabricação do material, a caracterização por técnica não destrutiva é uma forte aliada para evitar que as diferenças entre as amostras se tornem um problema para a reprodutibilidade dos resultados.

Como já discutido, o módulo de elasticidade apresenta alguns problemas para caracterizar o dano causado por choque térmico, devido à natureza desta propriedade. Talvez o amortecimento possa substituí-lo como a propriedade medida através de técnica não destrutiva, até mesmo substituir o módulo de ruptura em alguns casos.

5.2 Efeito Não-Linear

A não-linearidade do amortecimento é uma característica dos materiais que possuem agentes estruturais mesoscópicos, como é o caso dos materiais refratários do estudo. São principalmente as trincas e microtrincas responsáveis pela observação do efeito não-linear.

Na aferição do amortecimento, este efeito pode ser responsável por muitas medições equivocadas, pois não se leva em conta o fato de que quanto maior a amplitude de vibração, maior será o valor do amortecimento medido. Isto fica claro na Figura 5.12, que apresenta os valores de amortecimento medidos para o material A2 ao longo de seus 7 ciclos térmicos com ΔT de 600°C .

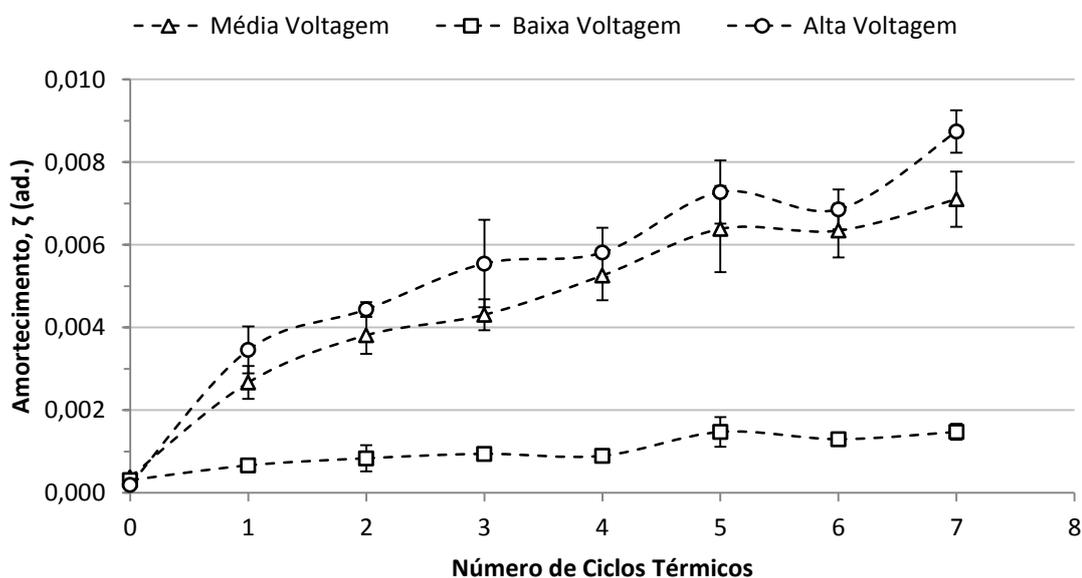


Figura 5.12 Gráfico do amortecimento medido para diferentes voltagens em função do número de ciclos térmicos de A2 (ΔT de 600°C).

Observa-se que quanto maior a voltagem, que corresponde à energia da batida, o que significa maior amplitude de vibração, maior são os valores de amortecimento. A única exceção é o material que não sofreu dano por choque térmico, isto porque este possui poucos agentes mesoscópicos. Assim, conforme o dano por choque térmico aparece, os problemas de medida decorrente do efeito não-linear tornam-se evidentes.

Existe também coerência em relação aos valores de amortecimento e as voltagens utilizadas, observa-se que o valor médio da propriedade aumenta conforme a intensidade da batida. Contudo, analisando os valores de amortecimento para média e alta voltagem a diferença é pequena. Aparentemente o comportamento não-linear traz muitas informações sobre o tamanho dos defeitos encontrados no corpo danificado.

Esta correlação entre a não-linearidade e o tamanho dos defeitos tem origem na inércia da interface da trinca. Para uma trinca dissipar energia é necessário que sua interface oscile de maneira que exista atrito entre as duas superfícies formadoras de tal elemento. Assim quanto maior a trinca, mais energia tem de ser dada a esta interface para vencer seu atrito estático e iniciar o movimento oscilatório. A energia que deve ser dada ao sistema para ativar todos os seus elementos mesoscópicos de tal forma que todos contribuam para a dissipação de energia dependerá do tamanho das trincas que este corpo possui.

Desta forma, é esperado que para um mesmo corpo exista um limite na amplitude de vibração a partir do qual não será mais observado aumento nos valores de amortecimento. Isso pode ser observado na Figura 5.13, em que os pontos tendem para um patamar conforme aumenta-se a intensidade da batida.

Para um corpo de A2 que sofreu apenas 1 ciclo de choque térmico o patamar aparece a partir de 7,50 V (Figura 5.13a), enquanto para este mesmo corpo com 7 ciclos térmicos o patamar começa para valores superiores a 8,00 V (Figura 5.13b). Isto mostra que quando maiores são as trincas no material, maior é a voltagem necessária para excitar todos os defeitos do corpo de modo que o amortecimento seja independente da amplitude de vibração.

Durante a realização de um ensaio deve-se assegurar que a intensidade da batida do impulsor seja suficientemente alta para estar no patamar de amortecimento, do contrário, uma pequena oscilação de voltagem pode causar uma grande variação da propriedade.

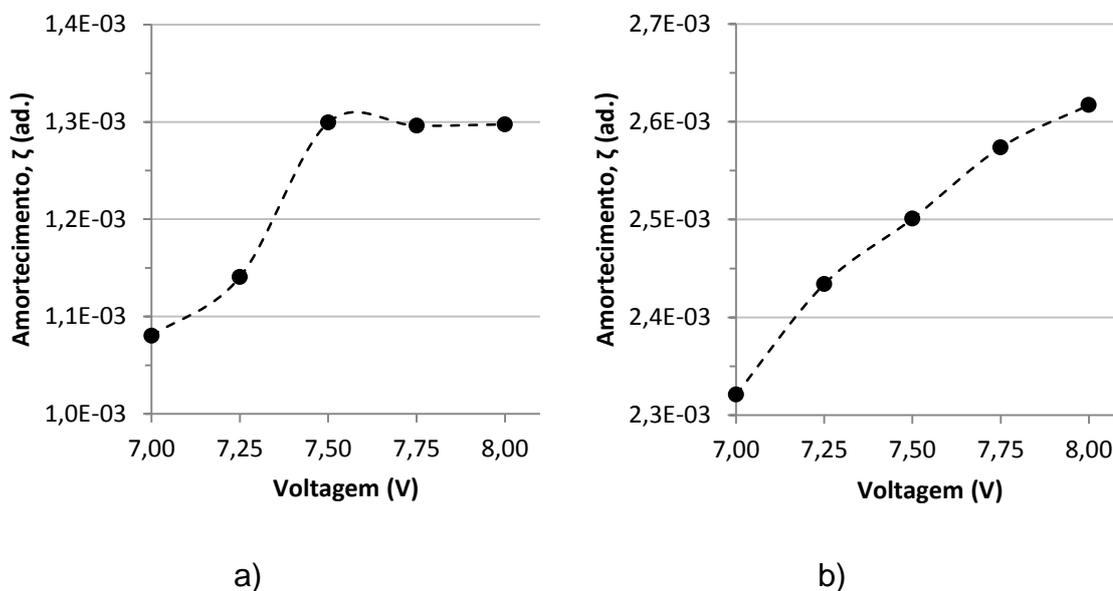


Figura 5.13 Gráfico do amortecimento de uma amostra A2 em função da voltagem aplicada no impulsor com a) 1 ciclo térmico e b) 7 ciclos térmicos (ΔT de 600°C).

É possível observar na Figura 5.12 que a amostra ensaiada em baixa voltagem não apresenta aumento no valor do amortecimento entre os ciclos 3 e 4, além do intervalo entre 5 a 7. Isto torna-se crítico quando compara-se materiais diferentes e que tenham sofrido níveis de dano distintos como na Figura 5.14. Não se pode afirmar nada em relação às diferenças microestruturais, a evolução do dano causado por diversos ciclos térmicos e nem mesmo comparar diferentes graus de severidade do choque térmico (observados por diferentes valores de variação de temperatura).

Entretanto na Figura 5.15, que mostra os valores de amortecimento para alta voltagem do impulsor, ficam claras as diferenças nos níveis de amortecimento entre os materiais A2 e A8, além de que é possível observar que quanto maior a diferença de temperatura de choque térmico, maior será o valor do amortecimento e conseqüentemente do dano causado.

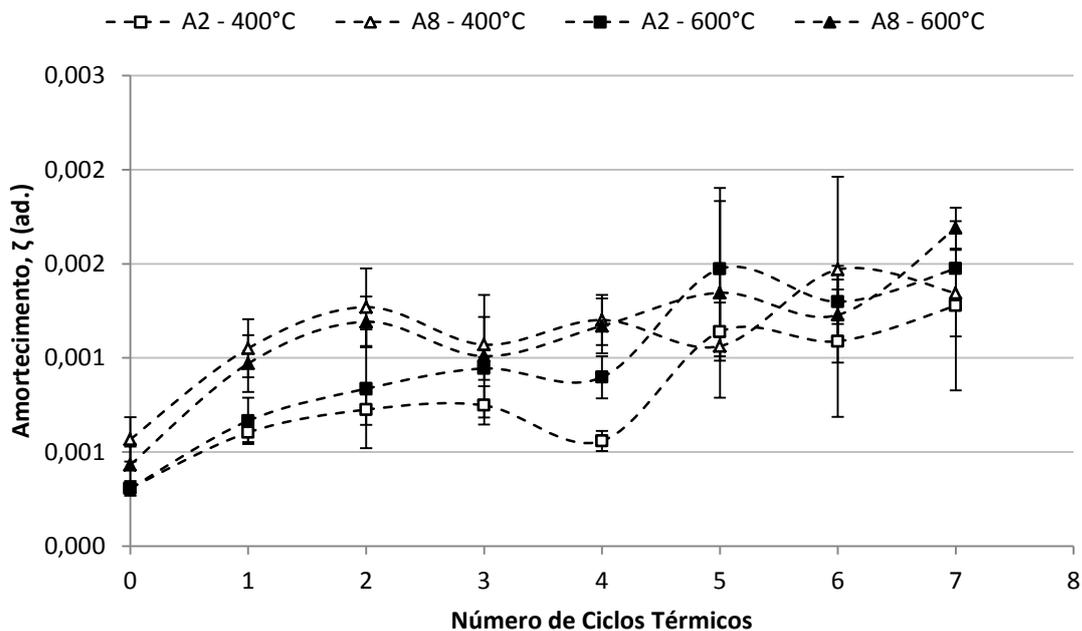


Figura 5.14 Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos para os materiais A2 e A8 medido com baixa voltagem (6,5 V) aplicada no impulsor (ΔT de 400 e 600°C).

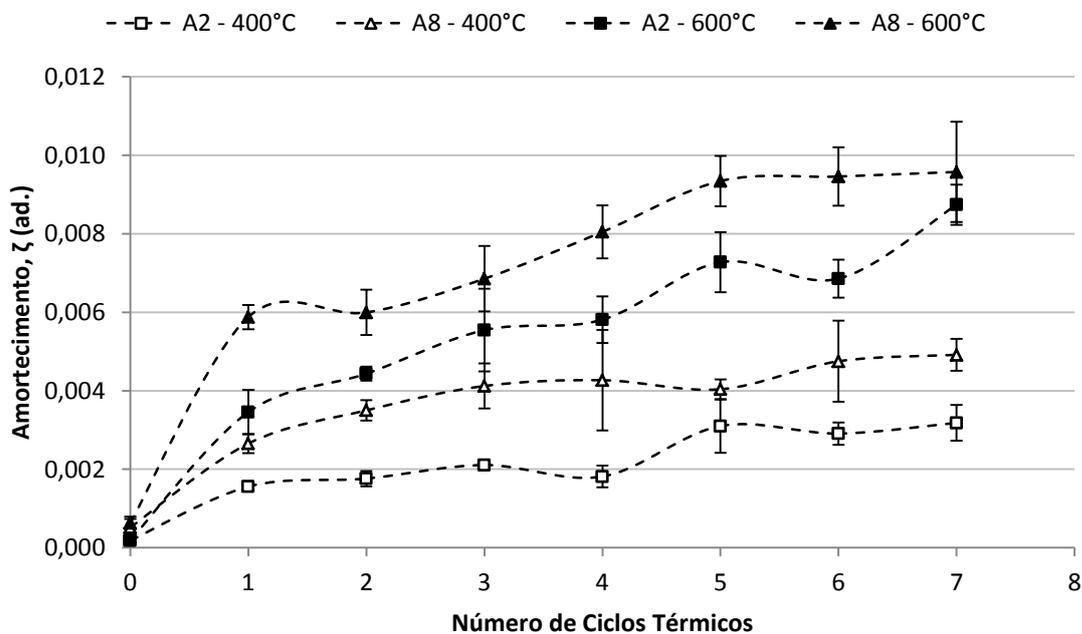


Figura 5.15 Gráfico do amortecimento em função do número de ciclos térmicos para os materiais A2 e A8 medido com alta voltagem (8,5 V) aplicada no impulsor (ΔT de 400 e 600°C).

O material A2 apresenta-se sempre com o menor valor de amortecimento quando comparado a A8 para uma mesma diferença de variação de temperatura de choque térmico. Além disso, para todos os ciclos térmicos os valores de amortecimento dos materiais que sofreram um ΔT de 600°C foram maiores do que os de ΔT de 400°C. Isso mostrando, novamente, a importância da utilização da alta intensidade na batida, pois apenas desta maneira foi possível observar os resultados esperados devido ao projeto dos materiais e dos ensaios.

Para todos os ensaios realizados neste trabalho foram utilizadas altas voltagens a fim de evitar qualquer erro causado pelo fenômeno da não-linearidade.

5.3 Testes de Secagem

É muito comum na área de materiais cerâmicos a presença de umidade, seja por sua rota de processamento depender da secagem do material ou por realizar um teste de choque térmico em água. Portanto, é importante compreender como o amortecimento é sensível à presença de umidade.

Para isso os resultados foram divididos em dois processos de secagem, em estufa utilizando-se da temperatura e em uma câmara com sílica gel por meio da baixa pressão parcial de H_2O .

Um dos fatores mais importantes para compreensão do fenômeno de secagem é a porosidade aparente do material. A Figura 5.16 apresenta os valores de porosidade dos três materiais antes e após o choque térmico ($\Delta T=600^\circ C$ e 7 ciclos térmicos). Assim, pode-se observar que os valores de porosidade dos materiais após o choque térmico são superiores que antes do choque. Isto condiz com o esperado, pois o dano causado durante o choque térmico é responsável pelo aumento na quantidade de trincas no material. Em termos absolutos, o valor de porosidade de Z2 é muito maior que de A2 e de A8, sendo que após o choque térmico A2 apresenta o maior aumento percentual (5,7%) e A8 o menor de todos (1,7%).

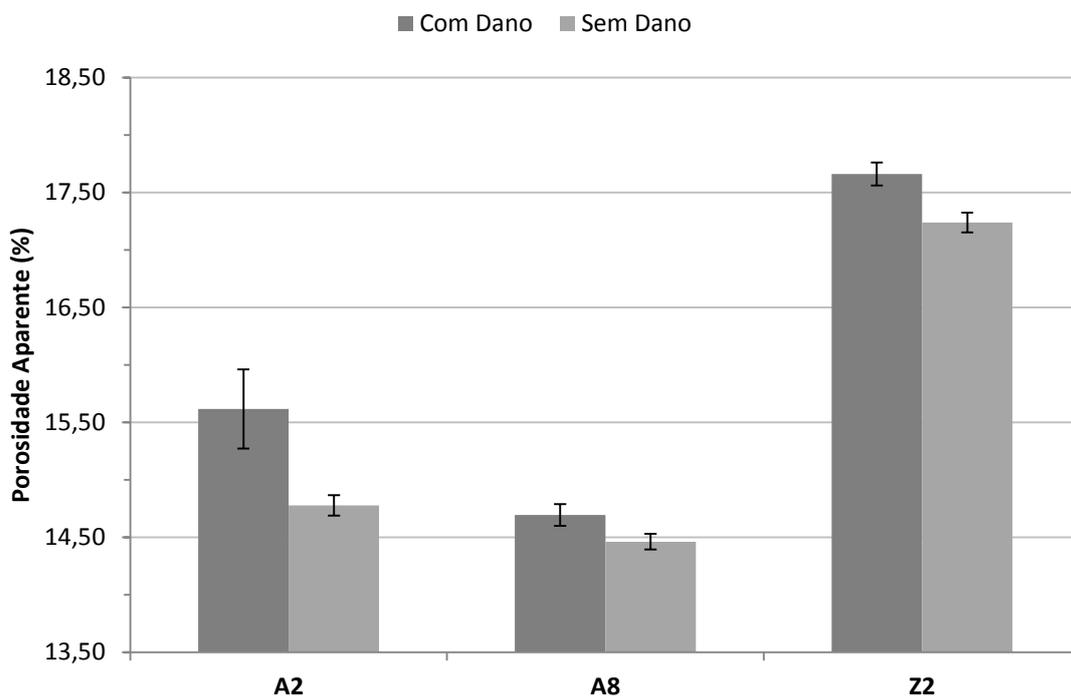


Figura 5.16 Gráfico da porosidade aparente de cada material antes e após o choque térmico (7 ciclos com $\Delta T=600^{\circ}\text{C}$).

5.3.1 Secagem em Estufa

Os materiais A2, A8 e Z2 foram colocados em água para absorver o máximo de umidade possível, posteriormente secados em estufa, com medições dos valores de amortecimento e módulo de elasticidade em certos momentos durante a secagem.

A Figura 5.17 mostra curvas típicas de amortecimento em função do teor de umidade para todos os materiais com e sem dano por choque térmico. A tendência mostrada no gráfico é de quanto maior o teor de umidade, maior o valor do amortecimento. Apesar de ao longo das curvas o valor do amortecimento não crescer de maneira progressiva, após 80% de saturação todos já estão em patamares superiores aos das amostras secas.

As oscilações nos valores das amostras com dano podem ser explicadas pela complexidade do sistema: refratário, água e dano por choque térmico. Para os materiais sem dano o comportamento foi sempre o mesmo. Os sistemas complexos apresentam muitas dificuldades durante aferição do amortecimento.

A Figura 5.18 reflete bem estas dificuldades. Uma amostra de cada tipo de material apresentou valores de amortecimento menor após a saturação com água.

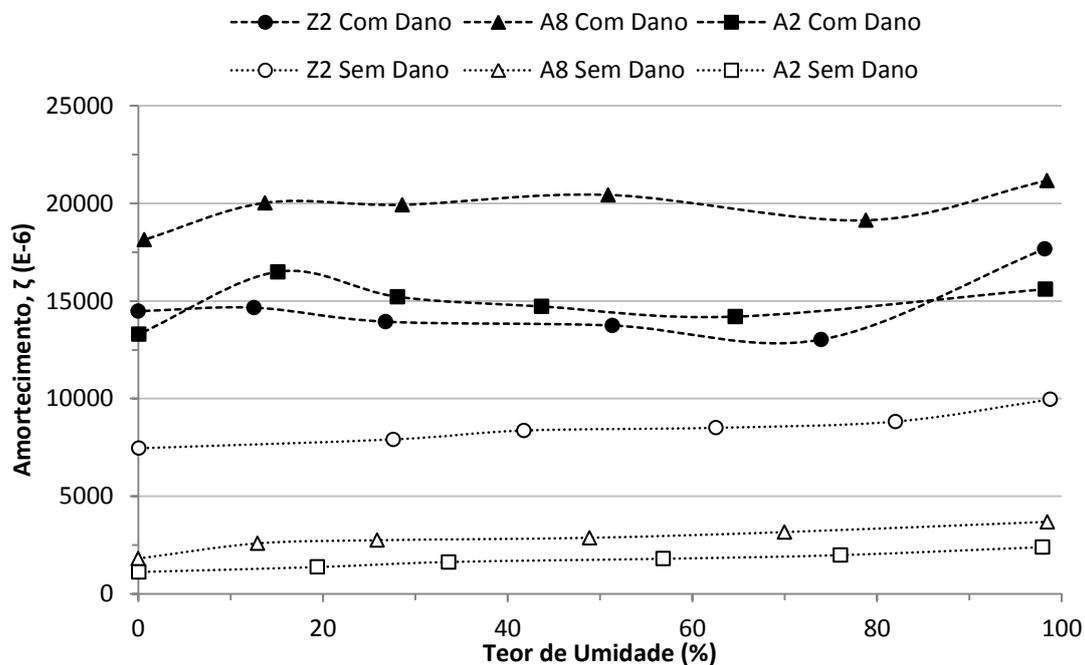


Figura 5.17 Evolução do amortecimento em função do teor de umidade nas amostras de A2, A8 e Z2.

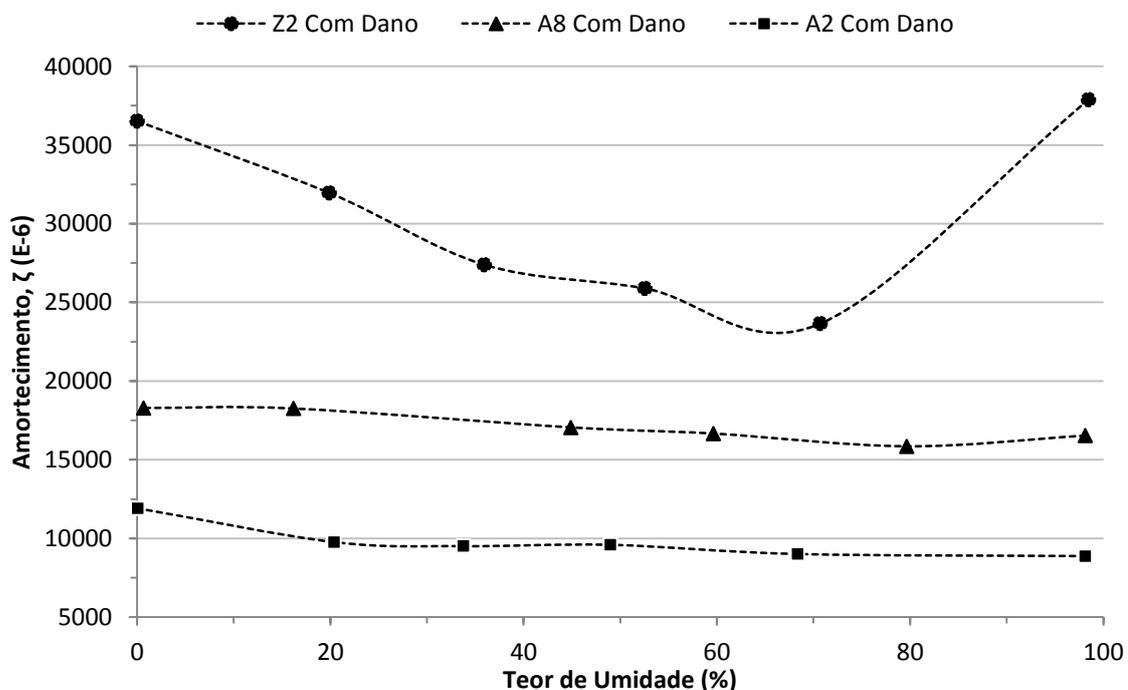


Figura 5.18 Amortecimento em função do teor de umidade de amostras com comportamento anômalo.

Para explicar o resultado observado na Figura 5.17 é necessário compreender que para os baixos teores de umidade, a água encontra-se provavelmente adsorvida a superfície dos poros e trincas, conforme o teor de água é aumentado, mais água livre aparece no interior dos poros e trincas. Estas duas formas de água no material possuem efeitos distintos no amortecimento. A água adsorvida é responsável pelo aumento no valor da propriedade, devido às ligações de hidrogênio entre a água e o material. A água livre implica em uma queda no valor do amortecimento, pois esta trabalha como um lubrificante que reduz o atrito interno [32]. Nas amostras sem dano por choque térmico fica evidente que existe uma predominância da água adsorvida, devido à baixa porosidade aparente das amostras. Isto pode ser notado pelo aumento constante do amortecimento.

Na Figura 5.17 nota-se que quando o choque térmico é aplicado nas amostras, a situação muda e se torna mais complexa. É provável que a água adsorvida represente os primeiros 20% no teor de umidade do corpo, por isso o aumento inicial nos valores de amortecimento. Acima de 20% de umidade é provável que a água livre comece a aparecer nos poros e por isso a queda no amortecimento.

O comportamento observado na Figura 5.18 pode ser explicado de maneira semelhante. Sendo que para estes corpos-de-prova provavelmente o efeito da água adsorvida é menor do que o da água livre e por isso globalmente ocorre uma redução no valor do amortecimento. Para fundamentar esta hipótese foram realizados ensaios de porosimetria de mercúrio em todas as amostras de A2. Infelizmente devido a disponibilidade de equipamento (pertencente a USIMINAS S.A.) não foi possível realizar o mesmo ensaio com as amostras dos outros materiais. A Tabela 5.2 apresenta a área total de poros de cada amostra de A2 que sofreu choque térmico e é possível notar que a amostra que apresentou comportamento anômalo possui o menor valor de área total de poros. Assim, pode-se dizer que devido à menor área, menos água adsorvida existirá nesta amostra e conseqüentemente maior será a influência da água livre, uma vez que os valores de porosidade aparente são muito semelhantes.

Tabela 5.2 Área total de poros para todas as amostras de A2 que sofreram choque térmico.

Amostras de A2 (Comportamento)	Área Total de Poros (m ² /g)
A2-01CD (Regular)	0,829
A2-05CD (Anômalo)	0,575
A2-09CD (Regular)	1,281

A variação do módulo de elasticidade pode ser observado na Figura 5.19, na qual é possível notar que o comportamento elástico foi idêntico para os três materiais do estudo, independentemente do grau de dano causado por choque térmico. Existe uma queda no valor do módulo de elasticidade conforme o aumento no teor de água, este é o comportamento esperado. Observa-se também que a queda mais acentuada da propriedade ocorre até 20% no teor de umidade, mantendo-se praticamente constante após este valor. As variações nos valores de módulo de elasticidade podem ser observadas na Tabela 5.3. Dentro desta faixa no teor de umidade, a água apresenta-se adsorvida a superfície dos poros e trincas como discutido anteriormente.

Após múltiplas camadas de água adsorverem-se à superfície, dá-se início ao estágio de condensação capilar. Isto explica os resultados de módulo de elasticidade observados na Figura 5.19 [29]. Quando uma trinca é preenchida com água neste estágio, forças de capilaridade surgem de modo que o líquido atrai as superfícies da trinca uma de encontro à outra (gerando contração do sólido). Conforme ocorre o aumento no teor de umidade, estas forças capilares diminuem de intensidade, até o momento em que ocorre uma expansão do sólido e é este aumento de volume que causa a queda de rigidez no corpo.

Pode ser observado na Figura 5.19 que para teores de umidade muito elevados pode existir um pequeno aumento no módulo de elasticidade. Isto ocorre, pois a amostra esta completamente saturada com água, ou seja, ela apresenta-se como um corpo único e mais rígido [29].

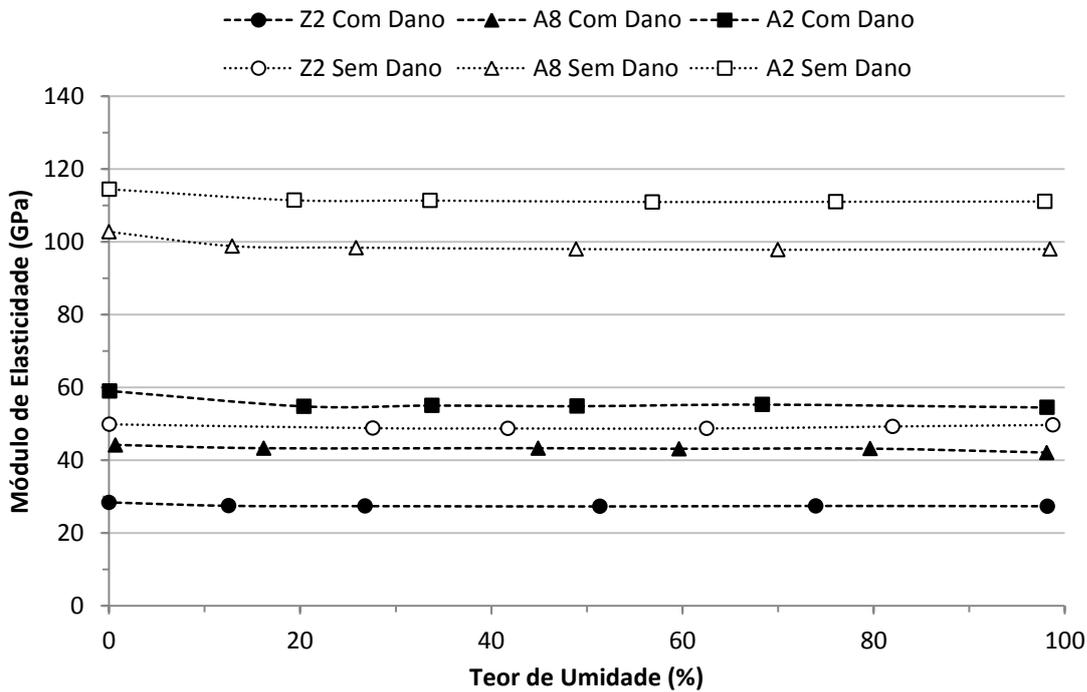


Figura 5.19 Gráfico do módulo de elasticidade em função do teor de umidade, para os materiais A2, A8 e Z2 com e sem dano por choque térmico (7 ciclos térmico e $\Delta T = 600^{\circ}\text{C}$).

Tabela 5.3 Redução percentual do módulo de elasticidade entre 0 e 20% de teor de água.

Material	Sem Dano	Com Dano
A2	2,6%	6,9%
A8	3,8%	2,0%
Z2	3,2%	3,2%

Estes ensaios foram muito importantes para compreensão dos fenômenos de secagem e a importância das técnicas dinâmicas de medida de amortecimento e módulo de elasticidade no estudo da influência da água em concretos refratários. Assim, pode-se mostrar através de tais ensaios a forma em que a água encontra-se no material. Isto mostra-se crucial em certos tipos de materiais cerâmicos que dependem dos processos envolvendo o fenômeno de capilaridade.

5.3.2 Secagem em Sílica Gel

O teste de secagem em estufa discutido na seção 5.3.1 é fundamental para compreender como a água influencia a medida de módulo de elasticidade e amortecimento. Porém, tal ensaio possui uma limitação com relação à obtenção de dados. Com os parâmetros de ensaio utilizados neste trabalho foram obtidos no máximo seis pontos para cada amostra.

A secagem em sílica gel permite a análise das propriedades durante todo o período de secagem das amostras. Apesar de não existir meio de verificar a perda de massa e conseqüentemente a falta de controle na saída de água, o ensaio pode apontar fenômenos que não são observados quando a medida ocorre de maneira intermitente.

A Figura 5.20 apresenta típicas curvas da secagem em sílica gel. É interessante notar que o amortecimento apresenta picos ao mesmo tempo em que o módulo de elasticidade apresenta forte inclinação em sua curva. Isto sugere que existe algum fenômeno durante a secagem do material que provoca uma alteração na rigidez do corpo e antes que essa mudança consuma energia de alguma maneira.

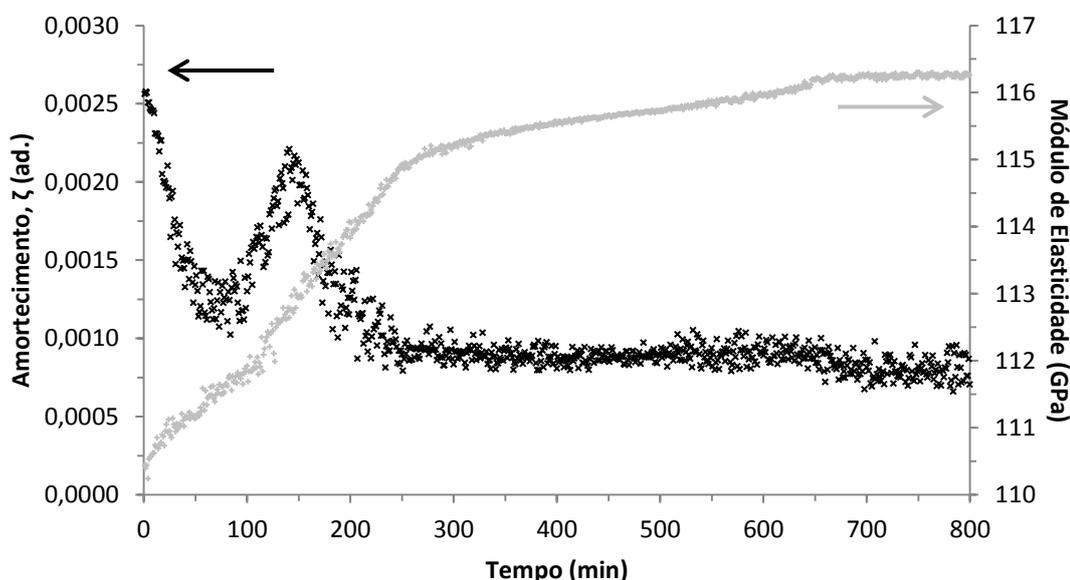


Figura 5.20 Variação do amortecimento e módulo de elasticidade em função do tempo de ensaio para uma amostra A2 sem dano, secada em sílica gel.

Fica claro na Figura 5.20 que conforme o corpo seca, o valor do módulo de elasticidade aumenta (como observado na seção 5.3.1). A água presente no corpo evapora devido à baixa pressão parcial de H_2O dentro da câmara de ensaio. É possível que os picos de amortecimento representem justamente esta saída de água. Assim, a energia mecânica aplicada pelo equipamento pode estar colaborando para o aumento da energia cinética das moléculas de água líquida, facilitando a sua perda para o meio em forma de vapor. Este processo é o principal responsável pelo maior consumo de energia e conseqüentemente o aparecimento de um pico na curva do amortecimento.

Como pode ser notado na Figura 5.21, algumas amostras podem apresentar mais do que um pico no amortecimento. Não está clara a razão destes comportamentos distintos, mas é possível imaginar que a saída de água não ocorre de maneira homogênea em todo o corpo. De maneira geral pôde ser observado durante o estudo que as amostras que foram submetidas a ciclos térmicos possuem menos picos no amortecimento do que as que não sofreram danos por choque térmico (Figura 5.22), notar que os gráficos não se encontram na mesma escala. Levantou-se a hipótese de que a quantidade e distribuição de trincas fossem responsáveis por estas diferenças, assim foram realizados ensaios de porosimetria de mercúrio para determinar a distribuição no tamanho de poros (Figura 5.23).

Quando comparado os picos de amortecimento da Figura 5.22 com os picos que representam os diâmetros de poro de maior ocorrência (Figura 5.23), não é possível observar qualquer relação entre as curvas. Entretanto é necessário ressaltar que os valores de amortecimento após o choque térmico são dez vezes maiores que no corpo que não sofreu dano. Isto pode implicar que o maior número de picos observados na Figura 5.22a pode não estar visível devido ao espalhamento na medida da Figura 5.22b ser da mesma ordem de grandeza que a amplitude dos múltiplos picos.

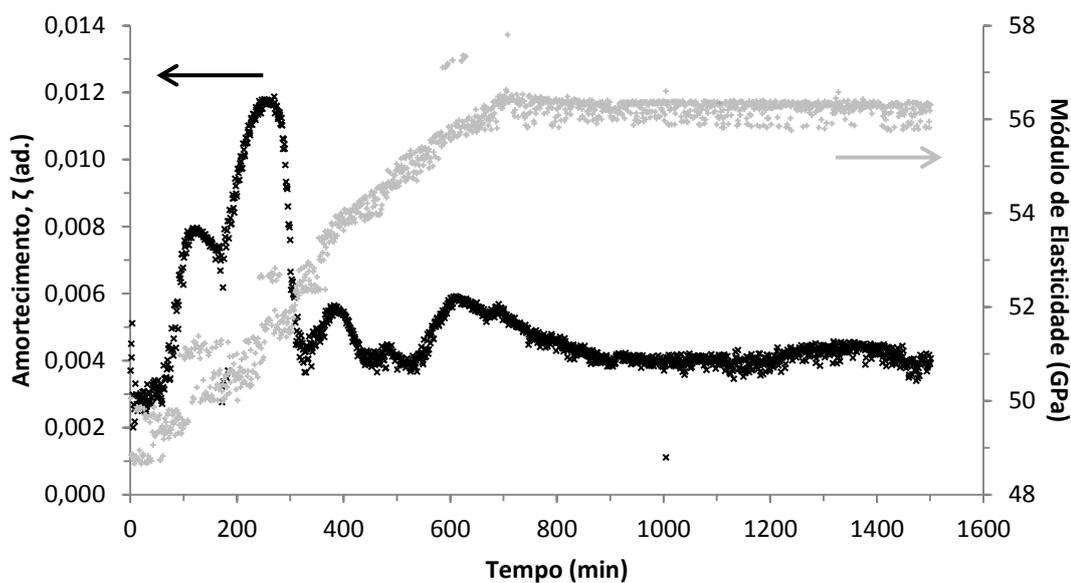


Figura 5.21 Valores de amortecimento e módulo de elasticidade durante a secagem em sílica gel de uma amostra Z2 que não sofreu choque térmico.

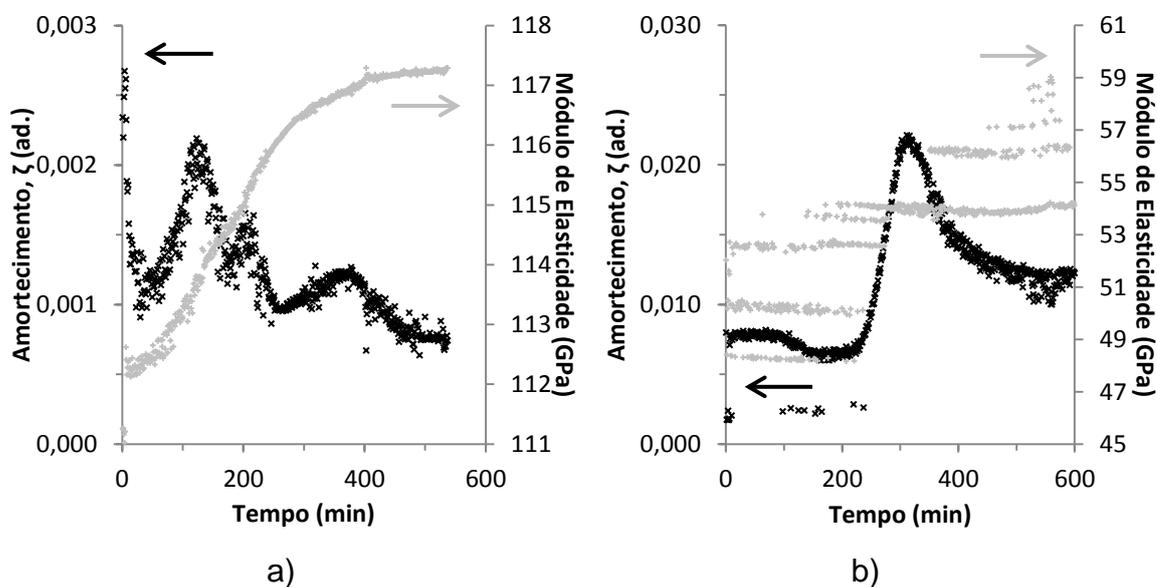


Figura 5.22 Variação do amortecimento e módulo de elasticidade durante o ensaio de secagem em sílica gel para as amostras a) A2-04 SD sem dano e b) A2-05 CD com dano.

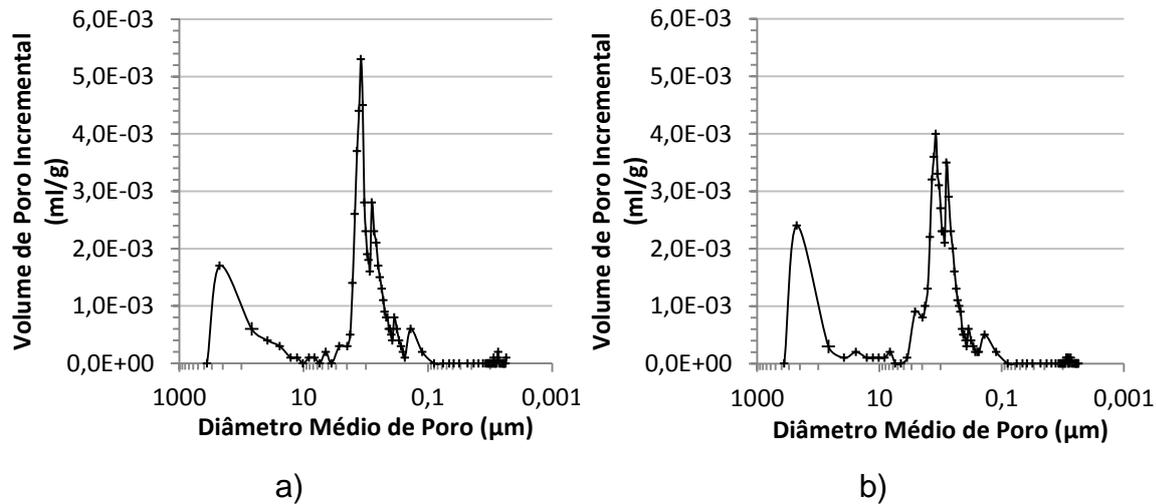


Figura 5.23 Distribuição do tamanho de poros para as amostras a) A2-04 SD sem dano e b) A2-05 CD com dano.

Apesar da complexidade em se afirmar algo devido à pequena quantidade de amostras, algumas informações relevantes podem ser tiradas da comparação entre os resultados de amortecimento e porosimetria de mercúrio. Ao menos para as amostras A2 sem dano, a presença de três picos de amortecimento no ensaio de secagem coincide com a distribuição tri-modal do diâmetro médio de poros. Assim, pode existir uma relação entre a saída de água de diferentes estruturas de poros com o que foi observado no ensaio para determinação do amortecimento e módulo de elasticidade.

É interessante observar que através da distribuição no tamanho de poro foi possível notar como a microestrutura de A2 evolui após o dano causado por choque térmico. A diminuição na quantidade de poros de diâmetro médio entre 1,2 e 70,0 μm da Figura 5.23a para a Figura 5.23b ocorre em função do aumento na quantidade de poros com diâmetro médio de 225,0 μm na Figura 5.23b. Na realidade o porosímetro não distingue poros e trincas, entretanto as curvas representam ambos os elementos microestruturais. É provável que ainda existam mais trincas além do limite de detecção superior do equipamento.

O estudo da secagem em sílica gel permitiu que o fenômeno de saída de água pudesse ser observado de maneira mais profunda e mostrou também que, a medida de amortecimento pode ser uma aliada importante para estudos

e compreensão de processos complexos como a adsorção e dessorção de água

6 CONCLUSÕES

O trabalho mostrou que o amortecimento apresenta-se como uma interessante ferramenta para estudar o dano causado por choque térmico. Ele foi capaz de apontar diferenças microestruturais, antes e após o dano causado por choque térmico, entre os diferentes materiais de estudo.

Foi determinado pela caracterização do amortecimento que os materiais Z2 e A8 possuem melhor desempenho que A2 na resistência ao dano por choque térmico, apesar de o módulo de elasticidade não apontar para tal conclusão. Posteriormente foi possível observar que os resultados de módulo de ruptura apontavam para a mesma direção que o amortecimento e diferente do módulo elástico.

Isto levanta uma discussão muito interessante, pouco vista na literatura, com relação a utilização do módulo de elasticidade na previsão do comportamento de um material quando submetido a danos por tensões térmicas severas. Apesar de existir em certos casos uma correlação entre o módulo de elasticidade e de ruptura, nem sempre isto pode ser observado. Assim, deve-se ter muitas preocupações quando utiliza-se o módulo de elasticidade para realizar previsões de comportamento termomecânico. Por outro lado, o amortecimento pode ser uma boa opção de ensaio não-destrutivo neste contexto.

Outro aspecto importante foi observar que diferentes tipos de interface no refratário implicam em diferentes taxas de dissipação de energia, o que resulta em implicações muito interessantes sobre o amortecimento. A conclusão deste trabalho é que a interface matriz-matriz dissipa menos energia que a interface matriz-agregado. Contudo, é necessário estudos mais profundos para entender melhor este fenômeno.

A não-linearidade, que no princípio do trabalho apresentava-se como um problema na caracterização do amortecimento, mostrou-se ao longo do estudo que pode conter informações muito úteis a respeito do tamanho das trincas encontradas nas amostras refratárias. Quanto maior o tamanho das trincas, maior será a inércia destes elementos e conseqüentemente maior deverá ser o efeito não-linear.

Além disso, o trabalho mostrou que para obtenção dos valores corretos de amortecimento, a não-linearidade deve ser levada em consideração e os ensaios devem ser conduzidos com a aplicação de impactos dentro do chamado patamar de amortecimento.

A secagem de um corpo é um processo extremamente complexo, porém com as medidas de módulo de elasticidade e amortecimento foi possível constatar que de maneira geral a presença de umidade aumenta os valores de amortecimento e causa queda na rigidez elástica. O principal efeito causador do aumento do amortecimento é a água adsorvida que consome muita energia quando submetida a vibração. Além disso, a queda no módulo de elasticidade se dá pela diminuição das forças capilares que agem dentro de poros e trincas.

O trabalho conseguiu mostrar a grande importância que as medidas de amortecimento têm no desenvolvimento e estudo dos materiais cerâmicos refratários e esta dissertação aponta para muitos horizontes a serem explorados.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se que sejam exploradas uma maior quantidade de variações de temperatura de choque térmico, para compreender melhor como o amortecimento e as outras propriedades variam em diferentes graus de dano.

Um aspecto importante para algum trabalho futuro seria a busca por uma maneira de correlacionar o comportamento não-linear com o real tamanho dos defeitos encontrados no material. Para isto seria interessante a utilização de técnicas mais precisas de observação, como por exemplo a microscopia eletrônica de varredura.

Para compreender a influência de defeitos no comportamento elástico e do amortecimento seria interessante também a utilização de amostras de cerâmicas técnicas. Este tipo de material apresenta microestrutura muito mais simples e assim as variáveis do ensaio poderiam ser melhor controladas.

Contudo, o campo onde há mais possibilidades a serem exploradas é a relação do amortecimento com a umidade. Sugere-se o desenvolvimento de acessórios ao Sonelastic[®] que permita a aquisição da massa durante a medida de amortecimento e módulo de elasticidade, pois assim seria possível unir as vantagens dos ensaios realizados de secagem em estufa e sílica gel. Em auxílio a tais experimentos também seria interessante a realização de ensaios termogravimétricos, para compreender o fluxo de saída de água de um corpo.

Para o entendimento da relação dos picos no amortecimento durante a secagem em sílica gel, seria interessante a obtenção da curva de distribuição do tamanho de poros para todos os materiais do estudo. Assim, as hipóteses levantadas pelo presente trabalho poderiam ser melhor avaliadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, p. 145-167, 2001.
- [2] FAWZY, A.; SEMLER, C. E. Prediction of Refractory Strength Using Nondestructive Sonic Measurements. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 64, n. 12, p. 1555-1558, 1985.
- [3] TONNESEN, T.; TELLE, R. Thermal Shock Damage in Castables: Microstructural Changes and Evaluation by a Damping Method. **Ceramic Forum International**, v. 84, n. 9, p. E132-E136, 2007.
- [4] PEREIRA, A. H. A. et al. Correlation Between changes in mechanical strength and damping of a high alumina refractory castable progressively damaged by thermal shock. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 311-314, July 2010.
- [5] BUENO, S.; BAUDÍN, C. Mechanical behaviour of structural ceramics. **Bol. Soc. Esp. Cerâmica y Vidrio**, v. 46, p. 103-118, 2007.
- [6] NISHIKAWA, A.; COMPANY, P. J. **Technology of monolithic refractories**. [S.I.]: Plibrico Japan Company Limited, 1984. 598--598 p.
- [7] SILVA, S. P. Siderurgia Brasileira: Situação Atual, Tendências e Perspectivas. **Metalurgia & Materiais**, v. 48, n. 208, p. 488-495, 1992.
- [8] SOARES, R. P. Tendências Tecnológicas e seu Impacto na Indústria de Refratários. **Cerâmica**, v. 36, n. 244, p. 93-99, 1990.
- [9] DENEEN, M. A.; GROSS, A. C. Refractory materials: the global market, the global industry. **CBS Money Watch Web Site**, 2010. Disponível em: <http://findarticles.com/p/articles/mi_m1094/is_4_45/ai_n56471343/?tag=content;col1>. Acesso em: 29 Junho 2011.
- [10] LOBATO, E. **DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS PARA ELABORAÇÃO DO PLANO DUODECENAL (2010-2030) DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL**. J.Mendo Consultoria. [S.I.], p. 22. 2009.
- [11] KOPANDA, J. E.; MACZURA. **Alumina chemicals - science and**

- technology handbook**. Westerville: American Ceramic Society, 1990. 171-183 p.
- [12] HARMUTH, H.; BRADT, R. Investigation of Refractory Brittleness by Fracture Mechanical and Fractographic Methods. **interceram-review.info**, p. 6-10, 2010.
- GRIFFITH, A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids.
- [13] **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 221, p. 163-198, 1921.
- [14] NAKAYAMA, J. Bending Method for Direct Measurement of Fracture Surface Energy of Brittle Materials. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 3, n. 7, p. 422-423, 1964.
- [15] DOS SANTOS, S. F.; RODRIGUES, J. A. Correlation Between Fracture Toughness, Work of Fracture and Fractal Dimensions of Alumina-Mullite-Zirconia Composites. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 219-226, 2003.
- [16] HASSELMAN, D. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 600-604, 1969.
- [17] HASSELMAN, D. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, p. 535-540, 1963.
- [18] CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, p. 199-215, 2003.
- [19] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 975-975 p.
- [20] MORRELL, R. **Measuring elastic properties of advanced technical ceramics A review**. National Physical Lab. Teddington (United Kindom), p. 40. 1996.
- [21] PICKETT, G. Equations for Computing Elastic Constants from Flexional and Torsional Resonant Frequencies of Vibration of Prisms and Cylinders.

- Am. Soc. Test. Mater.**, v. 45, p. 846-865, 1945.
- [22] SPINNER, S.; TEFFET, W. E. A Method for Determining Mechanical Resonance Frequencies and for Calculating Elastic Moduli from These Frequencies. **ASTM Proceedings**, v. 61, 1961.
- [23] LAZAN, B. J. **Damping of Materials and Members in Structural Mechanics**. [S.l.]: Pergamon Press Oxford, v. 317, 1968.
- [24] DE SILVA, C. W. **Vibration damping, control, and design**. [S.l.]: CRC Press, 2007.
- PEREIRA, A. H. A. et al. **INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA**
- [25] **CARACTERIZAÇÃO DO AMORTECIMENTO E DO MÓDULO DE YOUNG DINÂMICO DE UM CONCRETO REFRAATÁRIO DE ALTA ALUMINA**. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Foz do Iguaçu, PR, Brasil: [s.n.]. 2010. p. 1186-1197.
- PEREIRA, A. H. A. et al. Algoritmo para determinação do amortecimento
- [26] de materiais cerâmicos pela técnica das frequências naturais de vibração via excitação por impulso. **Cerâmica**, v. 58, p. 229-237, 2012.
- [27] MCCALL, K.; GUYER, R. Equation of state and wave propagation in hysteretic nonlinear elastic materials. **J. Geophys. Res**, v. 99, p. 23,887-23,897, 1994.
- [28] JOHNSON, P. A.; OSTROVSKY, L. A. Dynamic nonlinear elasticity in geomaterials. **Rivista Del Nuovo Cimento**, v. 24, p. 1-45, 2001.
- [29] VAN DEN ABEELE, K. et al. Influence of water saturation on the nonlinear elastic mesoscopic response in Earth materials and the implications to the mechanism of nonlinearity. **J. Geophys. Res**, v. 107, p. 2121--2121, 0 0 2002.
- [30] PEREIRA, A. H. A.; NASCIMENTO, A. R. C.; RODRIGUES, J. A. **EFFECT OF NON-LINEARITY ON YOUNG'S MODULUS AND DAMPING CHARACTERISATION OF HIGH-ALUMINA REFRACTORY CASTABLES THROUGH THE IMPULSE EXCITATION TECHNIQUE**. 53rd International Colloquium on Refractories. Aachen, Germany: [s.n.]. 2010. p. 90-93.

- [31] GUYER, R. et al. Quantitative implementation of Preisach-Mayergoyz space to find static and dynamic elastic moduli in rock. **J. geophys. Res**, v. 102, p. 5281-5293, 1997.
- [32] LEPAGE, L. On the mechanosorptive effect in porous ceramics: Part I Experimental results. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 16, p. 3963-3971, 2001.