

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

CONCRETOS REFRAATÓRIOS CONTENDO AGREGADOS EUTÉTICOS
ELETROFUNDIDOS: ENERGIA DE FRATURA E A RESISTÊNCIA AO DANO
POR CHOQUE TÉRMICO

Dan Yushin Miyaji

São Carlos
2012

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

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS CONTENDO AGREGADOS EUTÉTICOS
ELETROFUNDIDOS: ENERGIA DE FRATURA E A RESISTÊNCIA AO DANO
POR CHOQUE TÉRMICO**

Dan Yushin Miyaji

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

Orientador: Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M685cr

Miyaji, Dan Yushin.

Concretos refratários contendo agregados eutéticos eletrofundidos : energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico / Dan Yushin Miyaji. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
180 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Materiais refratários. 2. Cerâmicas. 3. Energia total de fratura. 4. Choque térmico. 5. Método da cunha. I. Título.

CDD: 620.143 (20^a)

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Shuzo Miyaji
À minha mãe, Izaura Katsue Miyaji
À minha irmã, Roberta Guim Miyaji

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2005)
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2007)

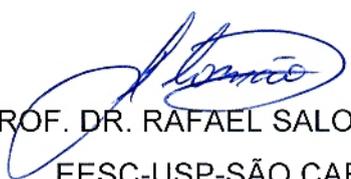
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
DAN YUSHIN MIYAJI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE JULHO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:


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


PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM/UFSCAR


PROF. DR. RAFAEL SALOMÃO
EESC-USP-SÃO CARLOS


PROF. DR. WALDEK WLADIMIR BOSE FILHO
EESC-USP-SÃO CARLOS


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

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a toda a equipe do GEMM pela colaboração e companheirismo ao longo de todos esses anos. Gostaria de mencionar alguns nomes, entre eles, Prof. Anchieta, pela paciência e pela excelente orientação; a Mariana de Albuquerque Lima Braulio, pela amizade e constante ajuda; ao Prof. Pandolfelli, pela amizade e preocupação. Agradeço, também, a amizade e coleguismo de Antônio Henrique Alves Pereira, Caio Cesar Dente Exposito, Gustavo Matos Fortes, Marcelo Dezena Cabrelon, Ana Paula Luz, Rafaela Roberta Lourenço, Lucas Barcelos Otani, Caio Zuccolotto Otofujii, Diogo Oliva Vivaldini, Amadeu Aron Citroni Mourão, Tiago Moro, Vânia Salvini, Rodrigo Mori e Diego Gascon. Agradecimentos adicionais à equipe do GHI-RWTH, Herr Prof. Dr. rer. nat. Rainer Telle, Dr.-Ing. Thorsten Thonnesen, Diplom-Ing. Benjamin Schikle, Petra Schott, Martina Thönnissen, Volker Schmitz e Henning Reunter pela amizade e colaboração no período de realização do doutorado sanduíche na cidade de Aachen, Alemanha. Às empresas Elfusa S/A e Almatiss, meus agradecimentos pela doação de matérias-primas que foram essenciais para a realização de todo o projeto. Agradecimentos especiais ao PET do Departamento de Estatística da UFSCar e, também, aos pesquisadores Øyvind Hammer, do Museu de História Natural da Noruega (criador do software de estatística PAST) e Dr. Harvey Motulsky, dos EUA, pelas discussões realizadas sobre Estatística. Ao José Augusto Silva Junior, meus agradecimentos pela amizade e pelos aconselhamentos. Aos amigos que possuo desde o período da graduação na UFSCar, Arthur Murakami, José Raphael Said Vieira Daher, Fábio Moriyaki Yamauti, Flávio Ryoichi Nikkuni, Alex Orlando, Luís Gustavo Amorim e Ivan Dalla Valle Epiphanyo, muito obrigado pelo apoio de vocês durante todo o período de meu doutorado.

RESUMO

O uso de agregados eutéticos eletrofundidos de mullita-zircônia e alumina-zircônia pode ser uma interessante alternativa para a tenacificação de concretos refratários de elevado teor de alumina, com o objetivo maior de se produzir um material com elevada resistência ao dano por choque térmico. Como uma marcante característica, a incorporação desses agregados resulta em elevados valores de energia de fratura, sendo esta uma consequência do complexo processo de propagação de trincas através da microestrutura eutética. Porém, a relação entre energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico, embora contemplados por modelos matemáticos bem conhecidos, requer um olhar cuidadoso. Isto porque, na investigação realizada sobre a relação entre o parâmetro R'''' de Hasselman com a resistência ao dano por choque térmico experimental, percebeu-se que a escolha correta das dimensões do corpo de prova era fundamental. Os resultados indicaram que, de modo geral, os materiais de elevada energia de fratura apresentaram maior resistência ao dano por choque térmico. Também, foi verificado que um maior teor de agregados nos concretos não proporcionou uma microestrutura mais reforçada e sim um material de maior flexibilidade, no sentido do material ter se tornado mais tolerante à abertura de trinca. Este resultado foi muito importante para se mostrar que agregados podem cumprir outros papéis, além daqueles conhecidos convencionalmente em termos de tenacificação.

EUTECTIC FUSED AGGREGATES CONTAINING CASTABLES: FRACTURE ENERGY AND THE THERMAL SHOCK DAMAGE RESISTANCE

ABSTRACT

The use of fused alumina-zirconia and mullite-zirconia eutectic aggregates can be an interesting choice to toughening high alumina castables, in order to produce good thermal shock damage resistant material. As a remarkable characteristic, the applying of such aggregates results in high fracture energy values, as a consequence of complex crack propagation process through the eutectic microstructure. However, the understanding of the relation between fracture energy and thermal shock damage requires special care, eventhough such relation is prospected by very know mathematical models. This is because the correct choice of sample dimentions showed to be very important to find relations between Hasselman's R'''' -parameter and the experimental resistance to thermal shock. The general results have indicated that the materials of the highest fracture energy values presented the highest thermal shock damage resistance. It was also verified that a high amount of aggregates in the castables did not produce reinforced microstructures, but more flexible materials, in a sense that the material's tolerance to crack opening had increased. This result is considered important because it shows that aggegates may play other roles besides the conventionally known ones.

PUBLICAÇÕES

[1] MIYAJI, D.Y.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J.A. Eutectic aggregates containing refractory castables: what are the effects on fracture energy and thermal shock resistance? In: Proceedings of Unified Technical Conference. Anais (CD-ROM). Kyoto, Japão. 2011.

[2] MIYAJI, D.Y.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J.A. Energia de fratura de concretos refratários contendo agregados eutéticos eletrofundidos. In: 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia e Materiais (19º CBECIMAT). Anais (CD-ROM). Campos do Jordão, Brasil. 2010.

[3] MIYAJI, D.Y.; TONNESEN, T. RODRIGUES, J.A. Correlação entre choque térmico e energia de fratura de concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos. Em fase de correção para submissão ao periódico Cerâmica.

[4] MIYAJI, D.Y.; TONNESEN, T. RODRIGUES, J.A. Eutectic Aggregates containing refractory castables and the sample size effect on the thermal shock damage resistance. Em fase de correção para submissão ao periódico Materials Research.

PRÊMIOS

[1] Excellent Presentation Award - UNITECr 2011, Technical Association of Refractories, Kyoto, Japan, 2011.

SUMÁRIO

	Pag
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxxix
SISTEMA DE NUMERAÇÃO DE FIGURAS E TABELAS.....	xxxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 ORIGINALIDADE E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS.....	7
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
4.1 A relação entre energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico.....	9
4.2 Os conceitos de Mecânica da Fratura Linear Elástica: o ponto de partida para a compreensão da tenacidade à fratura de refratários.....	10
4.3 Conceitos fundamentais sobre energia de fratura, γ_{WOF}	15
4.3.1 O método da cunha.....	20
4.4 Choque térmico em materiais cerâmicos.....	23
4.4.1 A Teoria Unificada de Hasselman para choque térmico.....	23
4.4.2 O efeito do tamanho do corpo de prova na fragilidade dos refratários.....	27
4.4.3 O efeito das dimensões de um corpo de prova do ponto de vista da mecânica da fratura linear elástica.....	28

4.4.4 MFLE versus Zona de Processo de Fratura (ZPF) e os efeitos do tamanho do corpo de prova.....	38
4.5 Materiais refratários.....	41
4.5.1 Concretos refratários.....	41
4.5.2 Coeficiente de empacotamento de partículas.....	42
4.5.3 Agregados eutéticos.....	45
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1 Formulação e processamento dos corpos de prova.....	49
5.2 Ensaio de energia de fratura pelo método da cunha.....	55
5.3 Ensaio de choque térmico.....	58
5.3.1 Caracterização do módulo de Young, E.....	60
5.3.2 Ensaio de módulo de ruptura (MOR).....	62
5.4 Caracterizações microestruturais.....	64
5.5 Teste de imersão para medida de porosidade e densidade aparente.....	65
5.6 Ensaio de dilatométrica.....	66
5.6.1 Ensaio de dilatométrica complementar.....	68
5.7 Análise por difração de raios X.....	68
5.8 Metodologia para a determinação de R''' e L_{CH}	69
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
6.1 Confiabilidade das formulações obtidas.....	73
6.2 A relação entre energia de fratura e o dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,26$	74
6.2.1 Resultados adicionais quanto as resistências ao dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,26$	80
6.3 A energia de fratura e a relação com o dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,31$	85
6.4 Comparação de desempenho entre os concretos das séries Andreasen: $q=0,26$ versus $q=0,31$	89
6.5 O efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico.....	99

6.5.1 Concretos da série Andreasen $q=0,26$: o dano por choque térmico em corpos de prova $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$ versus $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$	99
6.5.2 A influência do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico abordando os efeitos de ordem térmicos.....	106
6.6 A comparação entre as séries Andreasen $q=0,26$ vs $q=0,31$ considerando a caracterização dos corpos de prova com $W=40\text{mm}$	108
6.7 Caracterização microestrutural dos concretos.....	113
6.7.1 Caracterização dos refratários por macrofotografia	123
6.7.2 Observações sobre a fase amorfa nos concretos contendo agregados eutéticos.....	141
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	149
8 CONCLUSÕES.....	151
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155
APÊNDICE A.....	163
APÊNDICE B.....	167
APÊNDICE C.....	171
APÊNDICE D.....	175
APÊNDICE E.....	177

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag
Tabela 5.1: Designação dos concretos com as respectivas composições e características.....	49
Tabela 5.2: Matérias-primas utilizadas na formulação dos concretos (cortesia da ELFUSA, sendo os materiais CL370 e CT3000SG uma cortesia da Almatris).....	51
Tabela 6.1: Valores absolutos de E dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ antes e após os choques térmicos ($\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$) e os respectivos valores retidos.....	80
Tabela 6.2: Valores absolutos de MOR dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ antes e após os choques térmicos ($\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$) e os respectivos valores retidos.....	81
Tabela 6.3: MOR dos concretos da série $q=0,26$ sem dano comparado aos valores após 1 e 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	83
Tabela 6.4: MOR dos concretos da série $q=0,31$ sem dano comparado aos valores após 1 e 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	88
Tabela 6.5: Índice de fragilidade, comprimento característico e R''' dos concretos da série Andreasen $q=0,26$	100
Tabela 6.6: Valores estimados de $\bar{\sigma}_{t 40}$ para vários valores de m (coeficiente de Weibull) comparado aos valores médios medidos $\sigma_{t 25}$ e $\sigma_{t 40}$	103
Tabela 6.7: Módulo de Biot e condutividade térmica de q26A8 e q26A2.....	107
Tabela 6.8: Concentração planar (partículas/cm ² de área projetada de fratura) de agregados fraturados transgranularmente e intergranularmente para os concretos da série Andreasen	

q=0,26 (amostragem para apenas 1 corpo de prova para cada composição, analisado 2 vezes pelo mesmo observador).....	114
Tabela 6.9: Variação dimensional linear dos concretos q=0,26.....	148
Tabela B1: Variação da energia de fratura obtida pelo deslocamento de cada CMOD e pelo deslocamento vertical do atuador da máquina para um corpo de prova aleatoriamente escolhido.....	168
Tabela C1: Valores de E-retido originais comparados ao valor médio de E-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,26 (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	171
Tabela C2: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,26 (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	171
Tabela C3: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,26 (após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	172
Tabela C4: Valores de R'''' originais comparados ao valor médio de R'''' obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,26.....	172
Tabela C5: Valores de E-retido originais comparados ao valor médio de E-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,31 (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	173
Tabela C6: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen q=0,31 (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	173
Tabela C7: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor	

médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ (após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).....	174
Tabela C8: Valores de R''' originais comparados ao valor médio de R''' obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$	174
Tabela E1: Índice de fragilidade, comprimento característico e R''' dos concretos da série Andreasen $q=0,31$	178
Tabela E2: Valores estimados de $\bar{\sigma}_{t\ 40}$ para vários valores de m (coeficiente de Weibull), comparado aos valores médios medidos $\sigma_{t\ 25}$ e $\sigma_{t\ 40}$ dos concretos da série Andreasen $q=0,31$	178

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag
Figura 1.1 a) Trinca propagada em microestrutura eutética de alumina-zircônia dopada com ítria. b) Foto de microestrutura da superfície polida de um agregado de mulita-zircônia eutética eletrofundida, obtida por microscopia óptica.....	2
Figura 4.1: Modelo de uma trinca se propagando sob tração em um sólido infinito e perfeitamente linear.....	11
Figura 4.2: Curva-R típica de uma cerâmica refratária em comparação aquela de um vidro inorgânico.....	12
Figura 4.3: Trinca em propagação e os diversos mecanismos de tenacificação. A figura foi extraída de seus trabalhos e adaptada a presente tese.....	13
Figura 4.4: a) Processo na frente da trinca em propagação em estado estacionário. b) Processo da frente da trinca em propagação no estado transiente. c) Rastro de trinca em propagação em estado estacionário. d) Rastro de trinca em propagação em estado transiente.....	17
Figura 4.5: a) Corpo de prova para o método da cunha cujas dimensões estão marcadas em milímetros. b) Evidência da área projetada de fratura (hachurada) da secção transversal do corpo de prova, no plano da fratura.....	20
Figura 4.6: a) Dispositivos cunha, encostos e roletes montados no corpo de prova para ensaio de energia de fratura pelo método da cunha. b) Ampliação da montagem da cunha, roletes e encosto para a localização dos ângulos θ e ω	21
Figura 4.7: A proporcionalidade de $1/R''''$ com a queda da tensão de fratura após choque térmico de diferença de temperatura ΔT_c	25
Figura 4.8: Módulo de Ruptura (“modulus of rupture” ou MOR) de um corpo de prova em função da variação de temperatura, ΔT ,	

de choque térmico: Aluminas policristalinas com diferentes tamanhos de grão são representadas pelos Tipos I e II. Aluminas porosas são representadas pelo tipo III.	26
Figura 4.9: Variação do fator de intensidade de tensão adimensional em função do comprimento de trinca normalizado.....	33
Figura 4.10: Variação da tensão adimensional em amostras cerâmicas em formato de placa, em função do tempo adimensional, parametrizado pelo módulo de Biot, β	34
Figura 4.11: Variação de temperatura mínima de choque térmico para o início de propagação de trinca em função do tamanho de trinca (defeito inicial).....	38
Figura 4.12: O módulo de ruptura normalizado em função da variação de temperatura de choque térmico normalizado para um material hipotético considerando dois índices de fragilidade, B, sob o ponto de vista da MFLE e da ZPF.....	40
Figura 4.13: Agregados (branco) embebidos em uma matriz de partículas (área pontilhada) a) Fratura transgranular na qual a trinca, em propagação, atravessa o agregado. b) Fratura intergranular, no qual a trinca em propagação contorna o agregado, destacando-o da matriz.....	46
Figura 5.1: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,26$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm.....	53
Figura 5.2: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,26$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm.....	53
Figura 5.3: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,31$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm.....	54

Figura 5.4: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,31$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm.....	54
Figura 5.5: Corpo de prova e montagem da cunha do sistema utilizado. As dimensões são dadas em milímetros e os ângulos em graus. A espessura do corpo de prova é de 75mm. A profundidade da ranhura lateral (representado pelas linhas verticais centrais) é de 7mm.....	55
Figura 5.6: a) Desenho do extensômetro do tipo CMOD. b) Extensômetro fixado ao suporte por “unhas” metálicas como presilhas.....	56
Figura 5.7: Forno para aquecimento de amostras para ensaio de choque térmico em água.....	59
Figura 5.8: Equipamento de medida de módulos elásticos “Sonelastic”, pelo método de excitação por impulso, da marca ATCP.....	60
Figura 5.9: Esquema de montagem do corpo de prova no equipamento Sonelastic. A seta branca representa o impulso causado pelo atuador magneto-mecânico. Os pequenos triângulos pretos representam as posições de apoio da amostra. O termo “mic” é a abreviação de microfone.....	61
Figura 5.10: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos	53
Figura 5.11: Esquema de grade impressa em transparência para retroprojeter para a distinção de tamanho de agregados acima ou abaixo de 2,0mm de diâmetro.....	65
Figura 5.12: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de dilatométrica.....	67
Figura 5.13: Replicação de dados para se obter uma distribuição de valores de R''' para um determinado material. As setas entre γ_{WOF} e E representam multiplicação (produto). As setas entre E e MOR2 representam divisão.....	71
Figura 6.1: Comparação entre as porosidades aparentes dos concretos	

Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$	73
Figura 6.2: Energia de fratura dos concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos em comparação com os concretos de referência, todos pertencentes à série Andreasen $q=0,26$.	74
Figura 6.3: Módulo de Young retido (E-retido) para diferentes valores de ΔT de choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	75
Figura 6.4: Módulo de ruptura retido para diferentes valores de ΔT de choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	76
Figura 6.5: Parâmetro R''' de Hasselman calculado para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	78
Figura 6.6: Comparação entre o valor de energia de fratura e a razão E/σ_t^2 para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	79
Figura 6.7: Variação do módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^\circ\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	82
Figura 6.8: Variação do módulo de Young retido (E-retido) em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^\circ\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,26$	83
Figura 6.9: Energia de fratura e razão E/σ_t^2 dos concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos em comparação com os concretos de referência, todos pertencentes a série Andreasen $q=0,31$	85
Figura 6.10: Resistência ao dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,31$ determinadas por E-retido e MOR-retido (1 ciclo de $\Delta T=800^\circ\text{C}$).....	86
Figura 6.11: Parâmetro R''' de Hasselman calculado para os concretos da série Andreasen $q=0,31$	87
Figura 6.12: Comparação do E-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a choque térmico de	89

$\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	
Figura 6.13: Comparação do MOR-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a choques térmicos de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	90
Figura 6.14: Comparação do E-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	91
Figura 6.15: Comparação do MOR-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	91
Figura 6.16: Comparação da energia de fratura entre os concretos pertencentes a série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$	93
Figura 6.17: Comparação entre os módulos de Young dos concretos pertencentes as séries Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$	96
Figura 6.18: Comparação entre os módulos de ruptura dos concretos pertencentes as séries Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$	97
Figura 6.19: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26A8 e q31A8.....	94
Figura 6.20: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26M8 e q31M8.....	94
Figura 6.21: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26A2 e q31A2.....	95
Figura 6.22: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26M2 e q31M2.....	95
Figura 6.23: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26Z2 e q31Z2.....	96
Figura 6.24: Comparação de R''' dos concretos pertencentes a série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$	98
Figura 6.25: Comparação do módulo de Young entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm e 40mmx40mmx160mm para os concretos da série	

Andreasen q=0,26.....	102
Figura 6.26: Comparação do módulo de ruptura entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm e 40mmx40mmx160mm para os concretos da série Andreasen q=0,26.....	102
Figura 6.27: Comparação do E-retido dos corpos de prova com W=25mm versus W=40mm para os concretos da série Andreasen q=0,26, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	104
Figura 6.28: Comparação do MOR-retido dos corpos de prova com W=25mm versus W=40mm para os concretos da série Andreasen q=0,26, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	104
Figura 6.29: Comparação do E-retido entre os concretos da série Andreasen q=0,26 e q=0,31, na forma de corpos de prova prismáticos com W=40mm, submetidos ao choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	109
Figura 6.30: Comparação do MOR-retido entre os concretos da série Andreasen q=0,26 e q=0,31, na forma de corpos de prova prismáticos com W=40mm, submetidos ao choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	110
Figura 6.31: Comparação de R''' dos concretos pertencentes a série Andreasen q=0,26 e q=0,31, considerando-se a caracterização dos corpos de prova prismáticos de W=40mm.....	111
Figura 6.32: Comparação da razão σ_t^2/E entre os concretos da série Andreasen q=0,26 e q=0,31, considerando-se a caracterização dos corpos de prova prismáticos de W=40mm.....	112
Figura 6.33: Fotografia fraturas transgranular e intergranular de agregado de alumina eletrofundida branca do concreto q26A2.....	115
Figura 6.34: Fotografia de fraturas transgranular e intergranular de	

agregado eletrofundido de mulita-zircônia do concreto q26M8.....	115
Figura 6.35: Fotografia de exemplos de fratura a) transgranular e b) intergranular de agregado eletrofundido de alumina-zircônia do concreto q26Z2.....	116
Figura 6.36: Foto obtida por MEV de fratura transgranular de agregados de alumina eletrofundida branca cercada de matriz no concreto q26A8.....	116
Figura 6.37: Foto obtida por MEV de fratura intergranular de agregado de alumina eletrofundida branca cercada de matriz no concreto q26A8.....	117
Figura 6.38: Observação em MEV (modo elétrons retroespalhados) de agregado eletrofundido eutético de mulita-zircônia fraturado transgranularmente para o concreto q26M2.....	118
Figura 6.39: Agregado eletrofundido de mulita-zircônia fraturado transgranularmente observado em estereomicroscópio. Textura de “feixe de bastões”.....	119
Figura 6.40: Bastões de zircônia (fase mais clara) fraturadas, envolvidos em matriz de mulita, também fraturada no material.....	119
Figura 6.41: Bastões de zircônia (fase clara) destacada da sua matriz de mulita. Notar o formato dos espaços vazios na matriz mulítica na forma de canaletas deixadas pelos bastões destacados.....	120
Figura 6.42: Fractografia de agregado eletrofundido eutético de alumina-zircônia (fratura de q26Z2 já sinterizado) observado por microscopia eletrônica de varredura em modo elétrons secundários.....	121
Figura 6.43: Fractografia de agregado eletrofundido eutético de alumina-zircônia (fratura de q26Z2 já sinterizado) analisado por microscopia eletrônica de varredura em modo elétrons retroespalhados.....	121
Figura 6.44: Foto de superfície polida de agregado eletrofundido eutético	

de alumina-zircônia (agregado obtido diretamente da fonte de matéria-prima e, portanto, não sinterizado no concreto).....	122
Figura 6.45: Evidência de destacamento de cristal de alumina dos seus arredores de fase de zircônia. a) Relevo da fratura revelado pelo modo elétrons secundários. b) Em modo elétrons retroespalhados, aparece a fase de zircônia (tom bem claro) preenchendo os arredores do suposto cristal de alumina destacado.....	122
Figura 6.46: Evidência de rompimento e destacamento de parte de um cristal de alumina na forma de bastão com fase de zircônia aos arredores. a) Modo elétrons secundários revelando o relevo da fratura. b) Modo elétrons retroespalhados contrastando as fases.....	123
Figura 6.47: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26A8 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	124
Figura 6.48: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26A8 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	125
Figura 6.49: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26M8 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	126
Figura 6.50: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26M8 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	126
Figura 6.51: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26A2 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	127
Figura 6.52: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26A2 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	127
Figura 6.53: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26A2 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	128

Figura 6.54: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26M2 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	129
Figura 6.55: Valores do módulo de Young dos concretos da série Andreasen $q=0,26$, cujos corpos de prova prismáticos possuem $W=40\text{mm}$. O choque térmico foi aplicado sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	130
Figura 6.56: Valores do módulo de ruptura dos concretos da série Andreasen $q=0,26$, cujos corpos de prova prismáticos possuem $W=40\text{mm}$. O choque térmico foi aplicado sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$	130
Figura 6.57: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26Z2 antes e após o choque térmico.....	131
Figura 6.58: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26Z2 (não polido) antes e após o choque térmico.....	132
Figura 6.59: Análise por difração de raios X do agregado de multiazircônia na condição recebida pelo fabricante.....	133
Figura 6.60: Análise por difração de raios X do agregado de multiazircônia após a incorporação e sinterização do concreto refratário q26M8.....	133
Figura 6.61: Análise por difração de raios X do agregado de alumina-zircônia na condição recebida pelo fabricante.....	134
Figura 6.62: Análise por difração de raios X do agregado de alumina-zircônia após a incorporação e sinterização do concreto refratário q26Z2.....	134
Figura 6.63: Ensaio de dilatométrica do material q26A8 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C	136
Figura 6.64: Ensaio de dilatométrica do material q26M8 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C	136
Figura 6.65: Ensaio de dilatométrica do material q26A2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C	137

Figura 6.66: Ensaio de dilatométrica do material q26M2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.....	137
Figura 6.67: Ensaio de dilatométrica do material q26Z2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.....	138
Figura 6.68: Ensaio de dilatométrica (curva de aquecimento e resfriamento) de q26M8 sinterizado a 1450°C por 10 horas.....	139
Figura 6.69: Ensaio de dilatométrica de q26M2 (curva de aquecimento e resfriamento) sinterizado a 1450°C por 10 horas.....	139
Figura 6.70: Ensaio de dilatométrica (curva de aquecimento e resfriamento) de q26Z2 sinterizado a 1450°C por 10 horas.....	140
Figura 6.71: Foto de microestrutura de superfície polida do agregado eutético de mulita-zircônia eletrofundido (microscopia óptica) já apresentada na seção de “Introdução” da presente tese (Figura 1.1b). O agregado não foi sinterizado no concreto.....	141
Figura 6.72: Porosidade em microestrutura do agregado eutético de mulita-zircônia eletrofundido (microscopia óptica) após ter sido incorporado e sinterizado no concreto q26M8.....	142
Figura 6.73: Análise de MEV, com EDS, em superfície polida do agregado eutético de mulita-zircônia, indicando a presença de fase amorfa rica em sílica (demarcado com o número 1). A composição dessa fase (%-p) encontra-se na legenda interna da foto. A mulita está identificada com a letra M. A zircônia é a fase branca.....	143
Figura 6.74: Análise de MEV, com EDS, da matriz de alumina e cimento de aluminato de cálcio próximo a um agregado eutético eletrofundido de mulita-zircônia (material sinterizado). Presença de fase amorfa na região ao redor do número “1” que foi absorvida pela matriz. A composição química dessa fase encontra-se na legenda interna da foto.....	143
Figura 6.75: Análise de MEV em superfície polida de agregado eutético	

de mulita-zircônia após a sua incorporação no concreto seguido de sinterização. As partes mais escuras representam ausência de material. O número 1 representa a fase mulita e o símbolo ZrO_2 a fase zircônia (fase branca).....	144
Figura 6.76: Fase amorfa indicado pelo número “1” (faixa de cor cinza claro). A composição química dessa fase encontra-se na legenda interna da foto.....	145
Figura 6.77: Análise de MEV com EDS em superfície polida do agregado eutético de alumina-zircônia, evidenciando a presença de fase amorfa contendo sílica (indicado com o número 2), com elevado teor de titânia. A composição dessa fase amorfa encontra-se na legenda interna da foto.....	146
Figura 6.77: Análise de MEV com EDS em superfície polida do agregado eutético de alumina-zircônia, evidenciando a presença de fase amorfa contendo sílica (indicado com o número 2), com elevado teor de titânia. A composição dessa fase amorfa encontra-se na legenda interna da foto.	147
Figura 9.1: Módulo do valor da tangente no ponto de inflexão das curvas carga versus deslocamento dos ensaios de energia de fratura, na região de propagação de trinca, dos concretos das séries Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.	154
Figura A1: Esquerda: Montagem da cunha e dos dispositivos metálicos anterior. Direita: Montagem da cunha do dispositivo aprimorado. Os círculos na parte inferior de cada par de dispositivos, em ambos os modelos de peça, indicam a posição dos parafusos para a fixação no corpo de prova.....	164
Figura A2: Projeto de aprimoramento para o molde do rebaixo do corpo de prova e dos encostos.....	165
Figura B1: Exemplo de curvas carga-deslocamento do ensaio de energia de fratura pelo método da cunha utilizando dois extensômetros tipo CMOD. O material ensaiado é uma	167

argamassa composta por areia e cimento de silicato de cálcio.....

- Figura D1: Variação do módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ 175
- Figura D2: Variação do módulo de Young retido em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ 175
- Figura E1: Comparação do módulo de Young entre os corpos de prova com as dimensões $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$ versus $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$, antes do choque térmico, para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ 179
- Figura E2: Comparação do módulo de ruptura entre os corpos de prova com as dimensões $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$ versus $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$, antes do choque térmico, para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ 179
- Figura E3: Comparação do E-residual dos corpos de prova com $W=25\text{mm}$ versus $W=40\text{mm}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ 180
- Figura E4: Comparação do MOR-residual dos corpos de prova com $W=25\text{mm}$ versus $W=40\text{mm}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ 180

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Letras romanas

\bar{a}	Valor médio de uma determinada grandeza, a
a_0	Comprimento inicial de trinca
Al_2O_3	Alumina ou óxido de alumínio
B	Índice de fragilidade
b_0	Comprimento total de ligação remanente na trinca
c	Tamanho de trinca
c_0	Tamanho inicial de trinca, podendo ser também o tamanho crítico para a propagação de trinca sob determinado σ_t , caso seja sabido o K_{IC} e, caso a equação de K_I , o fator de intensidade de tensão, seja aplicada
\bar{c}_0	Comprimento inicial de trinca adimensional inerente
$\overline{\overline{c}}_0$	Comprimento de trinca inicial normalizado
$\overline{\overline{c}}$	Comprimento de trinca normalizado
CaO	Cálcia ou óxido de cálcio
cm^3	Centímetro cúbico
CMOD	Sigla derivada da palavra em inglês “Crack mouth opening displacement” utilizada para indicar extensômetro de medição de abertura de boca de trinca
D_{ap}	Densidade aparente
D_L	Diâmetro da maior partícula
D_P	Diâmetro de uma partícula
E	Módulo de Young
E_0	Módulo de Young efetivo (módulo de Young do material sem defeitos)
E_{CT}	Módulo de Young do corpo após a aplicação de choque térmico
E-	Módulo de Young retido (%) após a aplicação de choque térmico
retido	
F_H	Força horizontal aplicada nos encostos em corpo de prova em ensaio de energia de fratura
F_M	Força vertical aplicado pela máquina de ensaio em corpo de prova no

	ensaio de energia de fratura
G	Taxa de liberação de energia elástica armazenada no corpo
g	Gramas
GPa	Giga pascal
h	Altura da zona de processo numa trinca
J	Joule
K	Fator de intensidade de tensão
K	Kelvin (unidade de temperatura que não deve ser confundida com K, o fator de intensidade de tensão. Observar contexto)
K_I	Fator de intensidade de tensão do modo I
K_{IC}	Fator de intensidade de tensão crítico
K_R	Fator de intensidade de tensão na ponta da trinca
\bar{K}	Fator de intensidade de tensão adimensional
L	Comprimento de uma barra prismática
Lb	Comprimento do efeito de ponte em trinca se propagando de modo estacionário
Log	Logarítimo de base 10
Lp	Comprimento de ligação crítico para desenvolvimento completo dos processos da zona frontal na trinca em propagação
m	Metros
$m^{1/2}$	Metro elevado a meio
m^2	Metro quadrado
MFLE	Sigla de Mecânica da Fratura Linear Elástica
mm	Milímetros
MPa	Mega pascal
\bar{M}	Incerteza padrão
N	Número de trincas
P_{ap}	Porosidade aparente
p	Índice de significância do teste estatístico ANOVA de uma via, ANOVA de duas vias
P_i	Peso imerso

P_s	Peso seco
PVAP	Porcentagem volumétrica acumulada de partículas menores que um diâmetro de partícula, D_p .
q	Coeficiente de empacotamento.
\bar{r}	Quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume de partículas retidas na malha imediatamente inferior
R	Resistência à propagação de trinca
R'''	Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico de Hasselman.
R_∞	Taxa de consumo de energia por unidade de área
\bar{R}	Valor médio da resistência à propagação de trinca, R .
SiO_2	Sílica ou dióxido de silício
T'	Temperatura externa ao corpo (variável utilizada na equação de tensão adimensional, σ^*)
T_0	Temperatura do corpo (variável utilizada na equação de tensão adimensional, σ^*)
tan	Tangente
U_M	Energia elástica armazenada na máquina de ensaio mecânico durante carregamento.
U_S	Energia elástica armazenada em amostra devido a carregamento por máquina de ensaio mecânico
\bar{W}	Largura adimensional
W	Largura de corpo de prova em forma de barra prismática. Na formula de B, W é uma dimensão significativa da amostra por onde uma trinca se propaga
W_{fs}	Energia de geração de superfície
Y	Fator adimensional da equação de K, o fator de intensidade de tensão
ZAS	Sigla do sistema de composições pertencentes ao diagrama ternário de fases zircônia-alumina-sílica
ZPF	Sigla de Zona de Processo de Fratura
%-p	Percentual em peso

Letras gregas

Δa	Comprimento de trinca propagado
Δa_1	Comprimento de ligação transiente na trinca em propagação
Δa_2	Comprimento de ligação estacionário na trinca em propagação
ΔT	Diferença de temperatura
ΔT_C	Diferença de temperatura crítica
$\overline{\Delta T}$	Diferença de temperatura adimensional
α	Coefficiente de expansão térmica linear
δ	Sigla que indica derivada parcial
γ_0	Gama zero ou a energia de superfície por unidade de área consumida por quebra de ligações químicas durante a fratura.
ϕ_b	Dissipação média de energia por unidade de volume necessária para percorrer uma unidade de extensão na região do rastro de uma trinca em propagação
γ_{EFF}	Energia de fratura efetiva
γ_{IR}	Energia consumida na fratura devido a efeitos de ordem irreversível
γ_P	Energia consumida por deformação plástica na ponta da trinca
γ_R	Energia consumida na fratura devido a interação da trinca com a microestrutura do material
ϕ_w	Dissipação de energia por unidade de volume da zona de frontal de processo numa trinca em propagação
γ_{WOF}	Energia de fratura
ν	Coefficiente de Poisson
μm	Micrômetros (unidade de medida)
π	Número irracional, pi
θ	Ângulo da ponta abertura da cunha no ensaio de energia de fratura pelo método da cunha
σ	Tensão aplicada em um material
σ^*	Tensão adimensional de um corpo na forma de placa
σ_a	Desvios padrão relacionado a uma determinada grandeza, a.

- ω Ângulo dos encostos em relação à base de apoio do corpo de prova para ensaio de energia de fratura pelo método da cunha
- τ Ângulo da tangente do ponto de inflexão da curva carga x deslocamento, na região de propagação de trinca, do ensaio de energia de fratura
- τ_1 Fator que descreve o detalhamento geométrico de uma zona frontal de processo totalmente desenvolvido numa trinca em propagação
- τ_2 Fator que considera o chamado “hinge effect” de agregado ponte numa trinca em propagação.

SISTEMA DE NUMERAÇÃO DE FIGURAS TABELAS

Para a numeração de figuras e tabelas na presente tese, utilizou-se, como principal referência, o número do capítulo. Ou seja, não foram utilizados os níveis de seção e subseção para formar esses índices. Sendo assim, na numeração de cada figura ou tabela, o primeiro algarismo se refere ao número do capítulo. Após o “ponto”, o segundo algarismo representa a ordem em que a figura ou tabela foi chamada ou aparece no texto. Portanto, até o fim de cada capítulo, o segundo algarismo, após o “ponto”, aparece em ordem numérica crescente. Estes critérios foram adotados com o intuito de se facilitar a localização das figuras e tabelas pelo índice.

1 INTRODUÇÃO

Ao mesmo tempo em que a compreensão dos processos de fratura de refratários pode trazer importantes contribuições ao meio científico, tais conhecimentos podem, simultaneamente, proporcionar benefícios tecnológicos e econômicos, já que os refratários são materiais estruturais para inúmeras indústrias de base (aço, alumínio, vidro, cimento, petróleo dentre outras).

Um dos estudos de relevância nesse sentido é o da energia da fratura dos materiais refratários, que é uma grandeza relacionada à quantidade de energia necessária para a formação das duas superfícies de uma trinca por unidade de área projetada numa amostra do material. Em outras palavras, trata-se da energia consumida pela propagação de uma trinca.

Em materiais refratários, as trincas podem se originar devido a solicitações mecânicas severas de origem térmica, danificando o material ao longo do tempo de aplicação. A tensão num revestimento refratário ocasionada pela variação volumétrica não-uniforme, devido a um gradiente de temperatura, pode promover nucleação e crescimento de trincas, o que diminui a resistência mecânica e, portanto, a durabilidade. Este é o fenômeno do choque térmico.

Sendo assim, teoricamente, quanto maior a energia de fratura de um material, maior seria a sua resistência ao dano por choque térmico. Porém, essa relação pode, nem sempre, ser verificada de forma trivial. A busca do entendimento dessa relação é, fundamentalmente, a principal motivação que levou a elaboração da presente tese.

Se o aumento da energia de fratura é, teoricamente, favorável ao aumento da resistência ao dano por choque térmico, como se pode promover isto nos materiais cerâmicos refratários? A resposta a essa pergunta se dá pela engenharia de microestrutura de materiais. É possível que, na medida em que uma trinca se propaga num material em solicitação mecânica (ou termomecânica, no presente caso), mecanismos de tenacificação diversos [1] sejam ativados ao longo da própria propagação de trinca.

Com isso, explorou-se a possibilidade de se tenacificar concretos refratários com alto teor de alumina pela utilização de agregados eutéticos

eletrofundidos de mulita-zircônia e alumina-zircônia. A microestrutura dessas partículas é repleta de interfaces provenientes da morfologia de distribuição de duas ou mais fases típicas das microestruturas eutéticas, o que poderia intensificar o mecanismo de deflexão de trincas no interior desses agregados. Assim, é fundamental que as fraturas de tipo transgranular ocorram em proporções significativas nesses agregados através do refratário.

No exemplo da Figura 1.1a), observa-se uma trinca que se propagou numa microestrutura eutética de alumina-zircônia estabilizada com ítria, com morfologia de “letras chinesas” [2], evidenciando o encontro dessa trinca com diversas interfaces entre fases. Na Figura 1.1b), pode-se observar uma microestrutura eutética de mulita-zircônia proveniente de um dos agregados (polido) do presente estudo, também, mostrando uma complexa distribuição de fases e interfaces que, a princípio, proporcionaria o mesmo efeito.

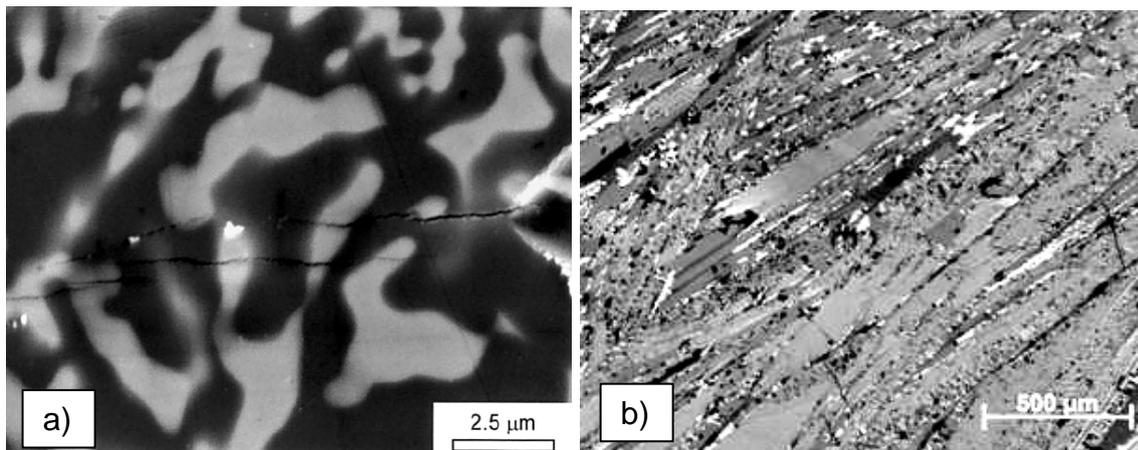


Figura 1.1: a) Trinca propagada em microestrutura eutética de alumina-zircônia dopada com ítria (figura extraída do trabalho de Pastor et al [2]). b) Foto de microestrutura da superfície polida de um agregado de mulita-zircônia eutética eletrofundida, obtida por microscopia óptica (resultado deste trabalho).

Desse modo, no presente trabalho, foi investigada, essencialmente, a relação entre a energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico de concretos refratários, os quais contém agregados eutéticos eletrofundidos. Como método de caracterização da energia de fratura, aplicou-se o método da

cunha, cujo interesse pela sua aplicação tem sido crescente. Buscou-se verificar, também, qual é o efeito do teor de agregados e, como a microestrutura eutética destes pode dificultar a propagação de trincas.

Para a correlação entre a energia de fratura dos concretos refratários e a resistência ao dano por choque térmico, utilizou-se, como ferramenta de auxílio, um dos parâmetros mais clássicos da área de propriedades termomecânicas de cerâmicas: o R''' de Hasselman [3], que também pode ser considerado como uma figura de mérito para se classificar a resistência ao dano por choque térmico de cerâmicas refratárias.

Alguns resultados apontaram que as relações entre R''' e a resistência ao dano por choque térmico experimental não eram totalmente coerentes. Essa aparente contradição, ao final, se mostrou como uma interessante oportunidade de aprendizado. Acredita-se houve um avanço na compreensão do significado de R''' e a resistência ao dano por choque térmico. Também, ficou esclarecido que os agregados eutéticos exercem (e dos agregados em geral) nos concretos refratários do presente trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral da tese foi relacionar a energia de fratura de concretos refratários contendo agregados eutéticos eletrofundidos e a sua resistência ao dano por choque térmico.

Como objetivos específicos, são citados:

- 1) Realizar a medida de energia de fratura pelo método da cunha empregando-se dois extensômetros de abertura de boca de trinca, CMOD, em concretos refratários, cuja distribuição granulométrica foi projetada segundo o modelo de Andreasen com coeficientes $q=0,26$ e $q=0,31$. As formulações variaram em relação ao tamanho máximo de agregado e teor de agregados.
- 2) Compreender os motivos que levam à variação da energia de fratura entre as diversas formulações e, verificar se tais variações são coerentes com a resistência ao dano por choque térmico determinada experimentalmente e, inclusive, com o parâmetro R'''' de Hasselman.
- 3) Efetuar outras caracterizações complementares e relacioná-las aos resultados principais.

3 ORIGINALIDADE E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Refratários contendo microestrutura eutética do sistema ternário ZAS (zircônia-alumina-sílica), resultante do processo de eletrofusão, são amplamente conhecidos e, aplicados industrialmente. Porém, são poucos os trabalhos na literatura sobre a aplicação de agregados, pertencentes a esse sistema, em concretos refratários. Na realidade, o grupo de pesquisa do presente autor, Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, GEMM, já realizou trabalhos que investigaram o dano por choque térmico de refratários contendo esses agregados, mas tendo maior enfoque na caracterização termomecânica como um todo. Nesses trabalhos, não se pode esclarecer plenamente as relações entre a energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico desses materiais.

Considera-se, então, que o aspecto da presente tese de maior relevância em termos de contribuição científica, ou originalidade, é a busca das relações entre resistência ao dano por choque térmico e energia de fratura, mas esta última caracterizada pelo método da cunha. Também, foi visada a obtenção de melhores esclarecimentos sobre os conceitos envolvidos no parâmetro R'' de Hasselman.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 A relação entre energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico

O tema “energia de fratura” é um dos principais focos do presente trabalho. Porém, como mencionado na seção 1, Introdução, um dos maiores fatores de motivação do seu estudo, na área de conhecimento das cerâmicas refratárias, é a busca do entendimento da relação com a resistência ao dano por choque térmico.

Basicamente, choque térmico é a submissão de um material a brusca mudança de temperatura (seja aquecimento ou resfriamento), de modo a se gerar tensões internas no material, originadas pela diferença entre elementos de expansão e de contração. Caso a diferença de temperatura e as propriedades do material ocasionem uma tensão igual à de ruptura, ocorre dano e degradação das propriedades mecânicas do material [4].

Nos trabalhos clássicos de Hasselman [3,5], o parâmetro mencionado anteriormente na seção 1, Introdução, que correlaciona a resistência ao dano por choque térmico e a energia de fratura, o R'''' , foi originalmente concebido da seguinte forma:

$$R'''' = \frac{E \cdot \gamma_{EFF}}{\sigma_t^2 (1 - \nu)} \quad (4.1)$$

em que γ_{EFF} é a energia efetiva de fratura (J/m^2), σ_t é a tensão de fratura (sob tração) (MPa), E é o módulo de Young (GPa) e ν é o coeficiente de Poisson (adimensional). O termo γ_{EFF} pode ser considerado igual a $\gamma_0 + \gamma_P$, sendo γ_0 a energia por unidade de área necessária para a quebra das ligações químicas e γ_P a energia por unidade de área consumida por microdeformações plásticas na ponta da trinca durante o processo de fratura. Para cerâmicas, γ_P é considerado baixo, pouco significativo, a não ser que a temperatura seja suficientemente elevada.

Para o caso das cerâmicas refratárias, Nakayama [6] utiliza o símbolo γ_{WOF} , a energia de fratura (ou energia total de fratura), ao invés do γ_{EFF} na Equação 4.1 de R''' , encontrando correlações coerentes. É importante mencionar que, normalmente, γ_{WOF} é um parâmetro de grandeza, uma a duas ordens de grandeza maior que γ_{EFF} . A compreensão sobre o porquê dessa substituição pode ser encontrada na seção 4.3, em que a definição de energia de fratura é apresentada.

Quanto maior o parâmetro R''' , maior a resistência ao dano por choque térmico esperada para um determinado material. É interessante se observar na Equação 4.1 que R''' é linearmente proporcional à energia de fratura (ou energia efetiva de fratura, se considerada a concepção original). De fato, a equação sugere que, para um determinado material, quanto maior for a disponibilidade geração de superfície por unidade de área projetada, maior será a resistência ao dano por choque térmico.

Nos subtópicos a seguir, serão apresentados os conceitos fundamentais sobre a tenacificação de cerâmicas, para se justificar a importância da grandeza γ_{WOF} para a presente tese e para os aspectos relacionados a fratura de refratários. Mais adiante, também, é justificado o motivo pelo qual se escolheu o método da cunha [7,8] com dupla extensometria para a medida de energia de fratura.

4.2 Os conceitos de Mecânica da Fratura Linear Elástica: o ponto de partida para a compreensão da tenacidade à fratura de refratários

Dentro do campo de conhecimento da mecânica da fratura, um material elástico-linear é aquele cujas propriedades têm proporcionalidade de tipo linear quando o mesmo é solicitado mecanicamente. Um exemplo clássico é a proporcionalidade linear entre o módulo de Young, E , e a tensão aplicada em um material, σ [9].

Ao se definir um domínio de conceitos relacionados a materiais elástico-lineares como mencionado, a propagação de uma trinca bidimensional

(Figura 4.1) em um corpo de dimensões infinitas (em duas dimensões) também pode ser modelada ou estudada.

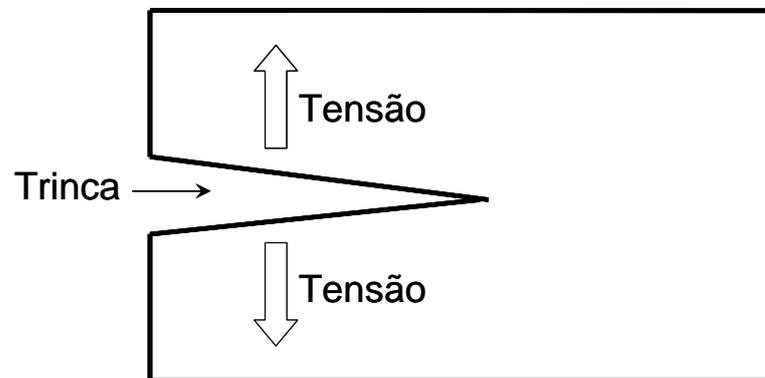


Figura 4.1: Modelo de uma trinca se propagando sob tração em um sólido infinito e perfeitamente linear.

Para materiais com comportamento elástico-linear, uma trinca inicia a sua propagação caso o fator de intensidade de tensão na sua ponta, K , do modo I (tração), K_I , atinja o valor crítico K_{IC} , cuja unidade é comumente expressa em $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$. Nestes casos, a tenacidade à fratura é praticamente regida ou definida pelo K_{IC} e, portanto, basta que sejam comparados tais valores para se determinar qual material é o mais tenaz ou o mais resistente ao início de propagação de trinca (sob solicitação mecânica ou termo-mecânica).

A propagação da trinca pode ocorrer de maneira estável ou instável, sendo esta última àquela que pode levar a ruptura catastrófica. Para que se possam compreender ambas as condições, é preciso entender o conceito de resistência à propagação de trinca "R". Quando a taxa de liberação de energia elástica armazenada no corpo de prova ou "G" torna-se igual a R, a propagação da trinca ocorre. No caso, G pode ser calculado conforme a seguinte Equação [10],

$$G = \frac{K_R^2}{E}, \quad (4.2)$$

em que K_R é o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, dado em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Portanto, quando $G=R$, isto equivale a $K_R = K_{IC}$.

Para muitos materiais cerâmicos policristalinos e, inclusive os refratários, observa-se que, sob a condição $G=R$, também, chamada de “regra de similaridade de Irwin [10]”, a propagação de trinca ocorre de modo estável, caso a derivada de R em relação ao tamanho de trinca “ c ”, $\delta R/\delta c$, resulte em valores iguais ou maiores que $\delta G/\delta c$. Do contrário, se $G=R$ e $\delta G/\delta c > \delta R/\delta c$, a propagação ocorre de maneira catastrófica.

A determinação de R , nestes casos, pode ser feita a partir dos ensaios de curva- R [11,12]. Para que se possa melhor compreender quais informações podem ser extraídas de um ensaio de curva- R , a Figura 4.2 ilustra um exemplo. Pode-se observar nessa figura a diferença entre dois materiais reais. Um deles é o vidro, que apresenta um comportamento elástico linear e é absolutamente frágil; o outro é um refratário (não-linear), cuja curva- R é crescente em função do tamanho de trinca c .

A seguinte pergunta poderia, então, ser feita: qual é a causa do fator de intensidade de tensão, K_R , na ponta da trinca aumentar em função do tamanho de trinca (assumindo-se que E seja constante)? A resposta se encontra nos mecanismos de tenacificação [1,13] provenientes da própria microestrutura do material e que são ativados ao longo da propagação da trinca.

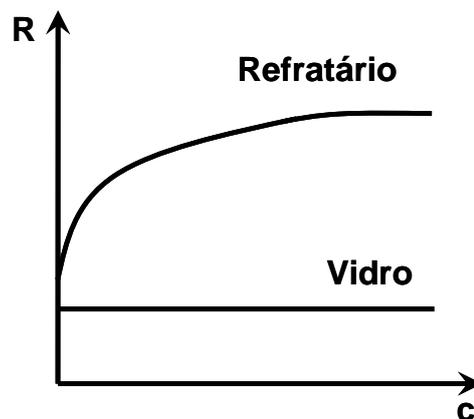


Figura 4.2: Curva- R típica de uma cerâmica refratária em comparação aquela de um vidro inorgânico.

Para o caso dos refratários, trabalhos de Bradt e co-autores [13-15] descrevem os mecanismos tenacificadores mais importantes, que são apresentados conforme a Figura 4.3:

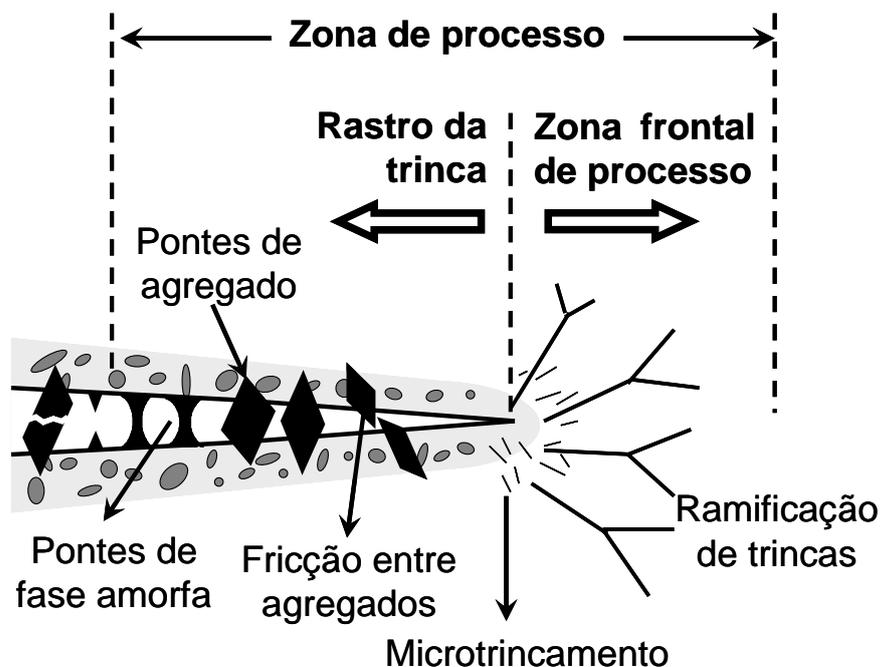


Figura 4.3: Trinca em propagação e os diversos mecanismos de tenacificação, de acordo com Bradt [13-15]. A figura foi extraída de seus trabalhos e adaptada a presente tese.

1) Microtrincamento: É o surgimento de defeitos na região da frente de trinca (ou zona frontal de processo) que é responsável pelo comportamento não-linear de fratura. A partir desse, outros processos de tenacificação podem ocorrer.

2) Ramificação de trincas: a frente de propagação principal se divide em novas frentes, podendo ser uma consequência da coalescência de microtrincas.

3) Pontes-1 (“bridging”, em inglês): resistência a abertura da trinca (afastamento entre as duas superfícies da trinca) devido ao ancoramento das duas superfícies por um agregado (ou qualquer outra partícula ou grão alongado) que não se destaca de onde ele está engastado. Este mecanismo de tenacificação ocorre na região posterior à passagem da frente de trinca (rastro).

3.1) Pull-out, ou destacamento e escorregamento com atrito na cavidade onde o agregado estava engastado. Esse atrito dissipa também energia de propagação da trinca.

3.2) Rompimento do agregado-ponte: Processo em que, ao invés de ocorrer destacamento do agregado, o mesmo se rompe de modo a também consumir energia.

4) Pontes-2: No caso em que a composição química da cerâmica é propensa a geração de fase amorfa, se a temperatura estiver acima de sua temperatura de transição vítrea, de modo que a mesma tenham ainda alta viscosidade, dificulta-se também a abertura da trinca devido ao alongamento plástico dessas pontes que ancoram as superfícies internas da trinca e consome energia. Obviamente, este mecanismo de tenacificação é significativo somente em faixas específicas de temperatura

5) Tenacificação induzida por transformação de fase: Este tipo de tenacificação está ilustrado na Figura 4.3 com uma área sombreada ao redor da trinca. É possível que a propagação de uma trinca seja dificultada quando a mesma encontra uma região contendo uma fase específica dispersa na matriz. Essa fase sofre uma transformação (transformação de fase induzida por tensão) que resulta no seu aumento de volume, gerando uma tensão contrária ao de abertura da trinca. Um exemplo amplamente conhecido é o caso da transformação martensítica da zircônia, a qual a sua estrutura cristalina se transforma de tetragonal para monoclinica, tendo um aumento de volume da ordem de 4% [16-20].

Ao se observar que todos esses mecanismos podem acontecer ao mesmo tempo, em diferentes intensidades, verifica-se que a determinação do tamanho exato de trinca, c , pode não ser muito preciso, dependendo do material e das metodologias de medição utilizadas. Este não seria um problema que limita a realização do ensaio de curva-R, mas aponta o fato de que as trincas não se propagam em linha reta. A compreensão de um modelo de trinca antes bidimensional passa a ser representado por uma zona de processo de fratura.

Justifica-se, então, a importância da medida da energia de fratura, cujo valor representa todos os efeitos tenacificadores que acontecem na zona de processo de fratura. Inclusive, posteriormente, verificou-se que o valor médio de R é igual a duas vezes o de γ_{WOF} , ou seja, $\bar{R} = 2 \gamma_{WOF}$.

O próximo tópico se dedica a compreensão do que significa a energia de fratura, abordando, também, a teoria envolvida nos aspectos experimentais. Adicionalmente, será mostrada a sua relevância para a presente tese.

4.3 Conceitos fundamentais sobre energia de fratura, γ_{WOF}

Fundamentalmente, a compreensão do que a energia de fratura representa fisicamente vem da idéia de que determinada quantidade de energia é necessária para o rompimento das ligações químicas em um material, o qual foi tensionado até seu limite de resistência mecânica.

Na realidade, o conceito de energia de fratura não envolve apenas a energia necessária para o desligamento de átomos (por unidade de área), mesmo porque tal denominação já foi apresentada anteriormente como γ_0 . Como já mencionado, os valores de γ_{WOF} geralmente apresentam em torno de uma a duas ordens de grandeza a mais que $\gamma_0 + \gamma_P$ [21]. O porquê desse fato pode ser explicado pelos mecanismos de tenacificação mostrados na Figura 4.3, que ocorrem ao longo da própria propagação de trinca.

A grandeza γ_{WOF} é, então, a somatória de diferentes energias consumidas na formação da superfície de fratura [21,22]. A equação abaixo representa esse fato:

$$\gamma_{WOF} = \gamma_0 + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{IR} , \quad (4.3)$$

em que γ_R é a energia consumida durante a fratura devido a interação da trinca com a microestrutura do material, envolvendo os mecanismos de tenacificação expostos anteriormente; e γ_{IR} é o consumo de energia devido aos efeitos irreversíveis, como os efeitos de ponte pelos grãos e agregados e/ou os

viscosos por fases amorfas (fases vítreas que perdem sua rigidez ao amolecerem em elevadas temperaturas).

No caso de refratários, é esperado que o fator γ_{IR} seja significativo, pois os efeitos de ponte por grãos e agregados são apontados como mecanismos de tenacificação frequentes, como já mencionado nos trabalhos de Bradt e co-autores [13-15]. Inclusive, os efeitos de atrito contribuem fortemente para o aumento desse parâmetro, os quais são fenômenos típicos que consomem energia em caráter irreversível (energia elástica convertida em energia térmica). Na realidade, os termos γ_R e γ_{IR} poderiam ser desmembrados em várias outras parcelas, uma para cada tipo específico de mecanismo de tenacificação.

Talvez, o aspecto de maior destaque no trabalho de Sakai e Ichikawa [21] seja o modelamento matemático muito coerente da energia de fratura abordando-se o conceito da propagação de trinca em estado estacionário de tenacificação. Isto implica, portanto, na existência da situação oposta, que é o estado transiente de propagação. A escolha entre uma abordagem ou outra depende relação entre comprimento de trinca e dimensão da amostra. Na dedução matemática do referido trabalho, faz-se a distinção entre os efeitos na frente de propagação e no rastro da trinca. Obviamente, essa separação foi feita para efeitos didáticos, pois os processos ocorrem simultaneamente e de modo complexo. Na presente revisão bibliográfica, também, se optou por diferenciar os efeitos que ocorrem à frente de propagação daqueles do rastro, para facilitar a explicação dos mesmos.

Define-se como propagação de trinca em estado estacionário quando esta se propaga em um sólido suficientemente longo, no qual todos os mecanismos de tenacificação, sejam na região da frente de trinca ou do rastro, são acionados e desabilitados, conforme o aumento de comprimento de trinca. A principal característica é o fato da taxa de consumo de energia por unidade de área, R_{∞} , ser constante em função do tamanho da trinca. Já no modo transiente, não há o desenvolvimento completo dos mecanismos, pois existe interferência do tamanho do corpo. Desse modo, a taxa de energia consumida por unidade de área em função do tamanho de trinca não atinge um valor

constante (patamar). Para a melhor compreensão dos distintos tipos de estado (estacionário e transiente), foi ilustrado na Figura 4.4 dois materiais semelhantes contendo uma trinca bidimensional em propagação.

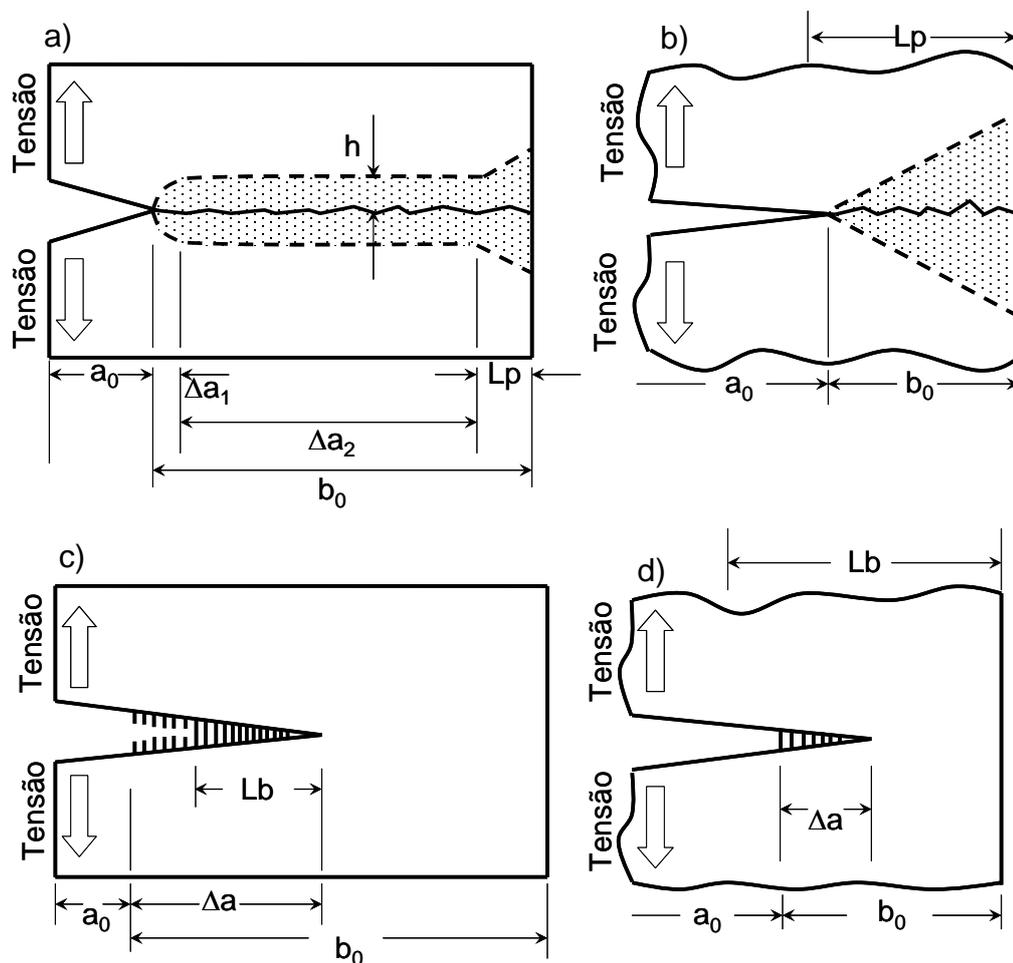


Figura 4.4: a) Processo na frente da trinca em propagação em estado estacionário. b) Processo da frente da trinca em propagação no estado transiente. c) Rastro de trinca em propagação em estado estacionário. d) Rastro de trinca em propagação em estado transiente.

A simbologia usada na Figura 4.4, partes a) e b), são as seguintes: a_0 é o comprimento inicial de trinca; Δa_1 é o comprimento de ligação transiente; Δa_2 é o comprimento de ligação estacionário; b_0 é o comprimento total de ligação remanente, mas que é igual ao comprimento inicial de ligação, quando a trinca tem o tamanho do entalhe e ainda não se propagou; L_p é o comprimento de

ligação crítica para o desenvolvimento completo dos processos da zona frontal; h é a altura da zona de processo. Para as partes c) e d) da Figura 4.4, tem-se: Δa é o comprimento de trinca propagado; L_b é o comprimento do efeito de ponte em estado estacionário.

Para que um modo estacionário seja atingido, b_0 tem de ser suficientemente mais longo que L_p e L_b ($b_0 > L_p$ e $b_0 > L_b$ na Figura 4.4 “a” e “c”) de maneira que se garanta o desenvolvimento de toda a zona de processo. No caso em que L_p e L_b sejam maiores que b_0 (Figura 4.4, casos “b” e “d”), tem-se o estado transiente, em que uma trinca inicia uma propagação mas já está na iminência de encontro com a extremidade do corpo.

Sendo assim, a soma dos fatores $\gamma_R + \gamma_{IR}$, de acordo com Sakai e Ichikawa [21], foi modelada conforme abaixo para o estado estacionário:

$$\gamma_R + \gamma_{IR} = \phi_w \cdot h + \phi_b \cdot L_b, \quad (4.4)$$

em que ϕ_w (J/m^3) é a dissipação de energia por unidade de volume da zona frontal de processo (invariante com o comprimento de trinca) e ϕ_b (J/m^3) é a dissipação média de energia por unidade de volume necessária para percorrer uma unidade de extensão na região do rastro.

E para o estado transiente, tem-se:

$$\gamma_R + \gamma_{IR} = (\tau_1 \cdot \phi_w + (\tau_2 \cdot \phi_b / 2)) \cdot b_0, \quad (4.5)$$

em que τ_1 é um fator que descreve o detalhamento geométrico de uma zona frontal de processo totalmente desenvolvido (descreve uma porção da zona frontal de processo) e τ_2 é um fator que considera o que os referidos autores chamam de “hinge-effect” (tradução literal: efeito dobradiça) do agregado ponte na propagação transiente da trinca.

Em relação à medida da energia de fratura, esta representa, então, o gasto médio de energia por unidade de área projetada no material. Foi visto, também, que este valor depende se a propagação de trinca alcançou o chamado estado estacionário durante a medida. Por isso, é importante que a

microestrutura do material esteja adequada à escala do corpo de prova, em que todos os mecanismos de tenacificação possam ser ativados e desativados para se alcançar o estado estacionário até o final do ensaio.

Retomando o foco da importância da medida da energia de fratura, tem-se o seguinte fato: diferentemente do método de medida da curva-R, pouco importam a posição da ponta da trinca e o valor de K_{IC} , pois basta que seja medido o trabalho necessário para fraturar o corpo de prova (de maneira estável ou quase-estática), dividindo-se o resultado obtido pela área da secção transversal por onde a trinca se propagou (área projetada) [6,23,24]. A equação a seguir representa este cálculo:

$$\gamma_{WOF} = \frac{1}{2A} \int P_M d\delta, \quad (4.6)$$

em que A é a área projetada da superfície de fratura, P_M é a carga aplicada pela máquina de ensaios e δ é o deslocamento do atuador da máquina. O valor da integral $\int P_M d\delta$ é o trabalho de fratura, sendo determinada pela área sob a correspondente curva carga-deslocamento.

Considerando-se as condições experimentais, um critério importante deve ser seguido para a correta obtenção do trabalho de fratura. A variação da soma da energia elástica armazenada na máquina e no corpo de prova, por unidade de extensão da trinca, dc , deve ser menor ou igual à variação da energia de superfície de fratura, por unidade de extensão da trinca, conforme a inequação a seguir:

$$-\frac{d(U_M + U_S)}{dc} \leq \frac{dW_{fs}}{dc}, \quad (4.7)$$

em que $-\frac{d(U_M + U_S)}{dc}$ é a variação da soma das energias elásticas armazenadas na máquina (U_M) e na amostra (U_S), por unidade de propagação de trinca (dc) e $\frac{dW_{fs}}{dc}$ é a variação da energia de geração de superfície (dW_{fs})

por unidade de propagação de trinca [7,8]. Este critério garante a propagação estável de trinca e a precisão na medida de γ_{WOF} , já que a instabilidade implica na perda de energia a qual não é convertida em energia de superfície. Desse modo, observa-se que, trata-se do mesmo critério de estabilidade para os ensaios de curva-R, ou que $G=R$, com a diferença principal de que a Equação 4.7 discrimina uma das fontes da energia elástica armazenada, que é a própria máquina de ensaio.

No subtópico a seguir será descrito resumidamente o método de medição da energia de fratura pelo método da cunha e os motivos pelo qual o mesmo é adequado ao presente trabalho, levando-se em conta os aspectos teóricos mencionados aqui.

4.3.1 O método da cunha

Na Figura 4.5 a), observa-se o formato e as dimensões do corpo de prova utilizados para o ensaio da energia de fratura pelo método da cunha (em inglês, “wedge splitting test”).

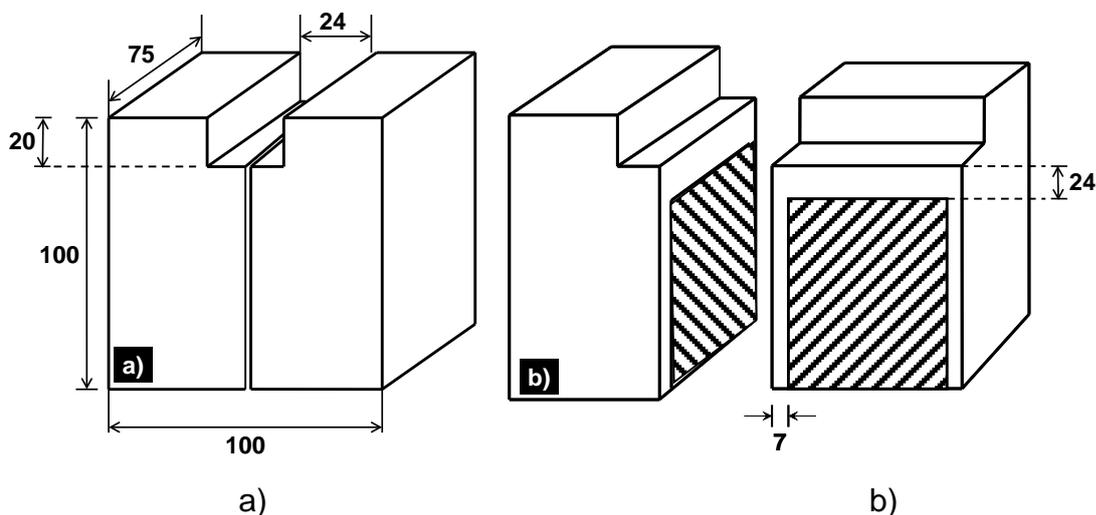


Figura 4.5: a) Corpo de prova para o método da cunha cujas dimensões estão marcadas em milímetros (figura extraída da referência [7]). b) Evidência da área projetada de fratura (hachurada) da seção transversal do corpo de prova, no plano da fratura.

Tais dimensões, inclusive a da secção de fratura, garantem que refratários com agregados grosseiros de até 10 milímetros de tamanho possam proporcionar fraturas estáveis e resultados condizentes à escala microestrutural desses materiais [7,8]. Deve-se observar, na Figura 4.5 b), que a área proporcionada pela secção fraturada (hachurada) é bastante representativa da microestrutura do material, chegando a ter dimensões de 60mm x 65mm.

A estabilidade que se tem no ensaio pelo método da cunha é proporcionada pela geometria do corpo de prova, que permite uma distribuição de carga diferente do método tradicional (barra entalhada sob flexão em 3 pontos) [7]. Encontra-se ilustrado na Figura 4.6 a montagem de dispositivos (cunha, encostos e roletes) no corpo de prova. A carga da máquina de ensaios é aplicada sobre a cunha, de modo a empurrá-la ao encontro da amostra através do seu rebaixo.

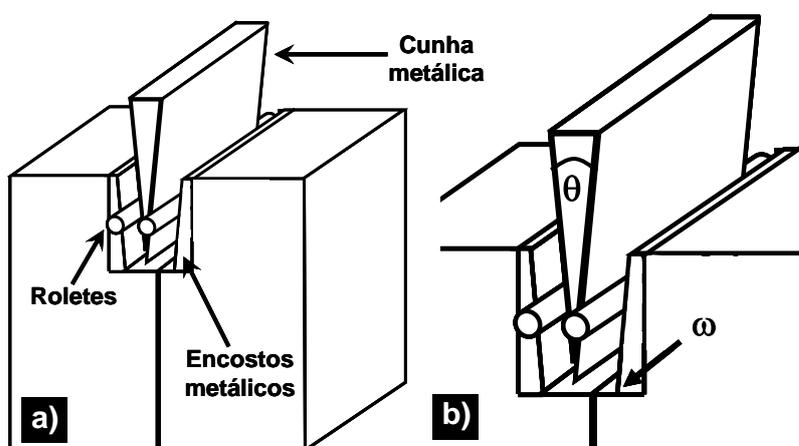


Figura 4.6: a) Dispositivos cunha, encostos e roletes montados no corpo de prova para ensaio de energia de fratura pelo método da cunha. b) Ampliação da montagem da cunha, roletes e encosto para a localização dos ângulos θ e ω .

A transmissão da carga pelos roletes, por intermédio da cunha e encostos permite que haja uma amplificação significativa da carga aplicada pela máquina na amostra. No presente trabalho, a amplificação é da ordem de 5,2 vezes, sendo isto função do ângulo, no qual a força se projeta até as

paredes do rebaixo da amostra. O ângulo é variável conforme a inclinação das faces da cunha e encosto que estão em contato com os roletes. Na expressão a seguir [25], a força aplicada no sentido horizontal através dos roletes pode ser calculada em função do ângulo θ (em graus) da ponta da cunha e de ω , o ângulo dos encostos em relação a base de apoio:

$$F_H = \frac{F_M}{2 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} \cdot \frac{\sin\left[\frac{\theta}{2} + \omega\right] \cdot \sin\omega}{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}, \quad (4.8)$$

em que F_H é a força horizontal (em N), F_M é a força vertical aplicada pela máquina (em N).

Para encerrar este subtópico, finalmente é feito o esclarecimento sobre a importância de se utilizar o método da cunha na determinação da energia de fratura. Se um processo de tenacificação deve atingir o estado estacionário, necessita-se de um corpo de prova suficientemente grande, principalmente, para materiais refratários que contém agregados da ordem de milímetros. Desse modo, a área projetada através da qual a trinca se propaga proporciona um ensaio adequado ou representativo à microestrutura do material.

Caso se utilizassem métodos convencionais de medida de energia de fratura, como, por exemplo, o método da barra entalhada sob flexão [6], o aumento do tamanho do corpo de prova, seja para se promover a fratura em modo estacionário, ou simplesmente para aumentar a área projetada de fratura, poderia não trazer resultados positivos. Isto porque a energia elástica armazenada no corpo e na máquina de ensaios seria muito elevada, o que aumentam as chances de haver propagação instável de trinca.

Tendo em vista as vantagens apresentadas, o método da cunha se mostra como uma interessantíssima opção de caracterização da energia de fratura. Com os argumentos apresentados, justificam-se os motivos pelos quais tal técnica foi escolhida para a caracterização dos materiais na presente tese.

4.4 Choque térmico em materiais cerâmicos

Choque térmico é a brusca variação de temperatura que ocorre num material, cuja consequência pode ser a drástica deterioração das suas propriedades mecânicas. Isto ocorre devido ao surgimento de tensões internas, as quais são potencializadas nos defeitos microestruturais, pois os mesmos atuam como concentradores de tensão. Nessa situação, os defeitos aumentam de tamanho (propagação de trincas), como consequência da transformação da energia elástica armazenada no corpo em energia de superfície (ou energia cinética de propagação da trinca).

Kingery [4] afirma que as tensões mecânicas de natureza térmica são consequência da diferença na expansão térmica em diferentes partes de um corpo, na condição em que cada pequena parte não está com liberdade para expandir (ou contrair), devido à constrição das partes vizinhas. Essa é a fonte da energia elástica mencionada que se torna, então, na força motriz para a nucleação e propagação de uma trinca. Esse processo é válido tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

Dependendo das propriedades do material e das condições de choque térmico, o resultado pode ser completamente catastrófico, ou seja, pode levar o corpo à ruptura. No subtópico a seguir, são apresentados os aspectos fundamentais que diferenciam os materiais entre si quanto à resistência ao dano por choque térmico.

4.4.1 A Teoria Unificada de Hasselman para choque térmico

Na década de 60, Hasselman [5] publicou um estudo que ficou conhecido como Teoria Unificada do Choque Térmico. Basicamente, foram estabelecidas as relações entre as tensões de natureza térmica que se desenvolvem em um material devido ao gradiente de temperatura em seu interior e, a nucleação e propagação de trincas.

Hasselman [5] estabelece basicamente dois critérios para estudo: 1) As condições e propriedades do corpo para o armazenamento de energia elástica

a ser transformada em energia de superfície e 2) Os eventos ou mecanismos no corpo que tendem a bloquear ou diminuir a extensão de propagação das trincas. Isto levou, então, a um aprimoramento do modelo mecânico da fratura que, até a época, já se tratava de um assunto considerado como clássico, pois eram apenas alguns estudos estendidos da Lei de Griffith [26,27].

No modelo proposto por Hasselman, a condição de contorno considerada é a de maior severidade, em que um corpo, ao ser submetido a uma diferença brusca de temperatura, ΔT , nucleia e propaga uma trinca por longas extensões. Na prática, sabe-se que a trinca atinge comprimentos bem menores, devido à existência de pré-trincas.

A consideração de que a diferença de temperatura crítica depende do tamanho e do número de trincas é dada conforme a equação abaixo:

$$\Delta T_c = \left[\frac{\pi \cdot \gamma_{EFF} (1-2\nu)^2}{2 \cdot E_0 \alpha^2 (1-\nu)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)N \cdot c^3}{9(1-2\nu)} \right] \cdot [c]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.9)$$

em que E_0 é o módulo de Young efetivo (módulo de Young do material sem defeitos), ΔT_c é a diferença de temperatura crítica (em K), α é o coeficiente de expansão térmica linear (em K^{-1}) e c é o comprimento das N trincas (em m).

Com a Equação 4.9, podem ser distinguidas basicamente três situações iniciais: trincas iniciais pequenas, trincas iniciais grandes e trincas, cujo comprimento final é muito maior que o inicial. A partir dos conceitos envolvidos com esses aspectos, surgiu o parâmetro R''' (já mostrado na Equação 4.1) como uma figura de mérito para a comparação da resistência ao dano por choque térmico. Hasselman [5] verificou que o inverso de R''' ($1/R'''$) é proporcional a queda de resistência mecânica, de fratura com característica frágil (instável, portanto), no ΔT_c de choque térmico. Isto é mostrado de modo simplificado na Figura 4.7.

A condição inicial para que a Equação 4.9 descreva o mesmo comportamento da Figura 4.7 é aquela em que o material possui trincas iniciais pequenas. Portanto, a figura de mérito R''' seria adequado para avaliar

materiais com essas características.

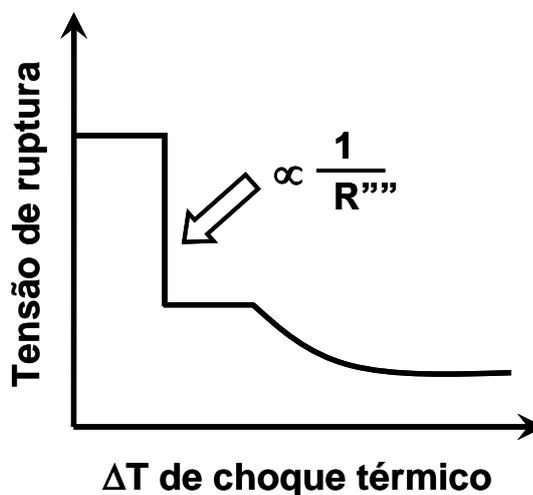


Figura 4.7: A proporcionalidade de $1/R''''$ com a queda da tensão de fratura após choque térmico de diferença de temperatura ΔT_c .

Além desse comportamento termomecânico apresentado pela Figura 4.7, outros dois tipos, bem conhecidos, são apresentados no gráfico da Figura 4.8. Nos eixos do gráfico, utilizam-se grandezas adimensionais com a seguinte notação: “MOR normalizado” é o módulo de ruptura do material após ser submetido a um determinado nível de diferença de temperatura de choque térmico dividido pelo módulo de ruptura do material que não sofreu choque térmico; “ ΔT de choque térmico normalizado” é a razão entre ΔT de choque térmico aplicado e a diferença de temperatura crítica de choque térmico, ΔT_c .

Na Figura 4.8, são mostrados três tipos de comportamento termomecânico em função do ΔT de choque térmico. Por meio do raciocínio baseado no modelo de Hasselman sobre a dependência de ΔT_c com “c”, observou-se que existe coerência no comportamento tipos II e III. Nestes, sabe-se que trincas pequenas crescem instavelmente ao se atingir um primeiro ΔT_c , até que um comprimento final de equilíbrio é atingido. No tipo II, a partir desse ponto específico, a trinca não cresce em função do ΔT até se alcançar um segundo ΔT_c , mas que, desse ponto em diante, o crescimento de trinca ocorre de maneira estável. Para o tipo III, após se alcançar o primeiro ΔT_c , a

trinca cresce estavelmente em função de ΔT .

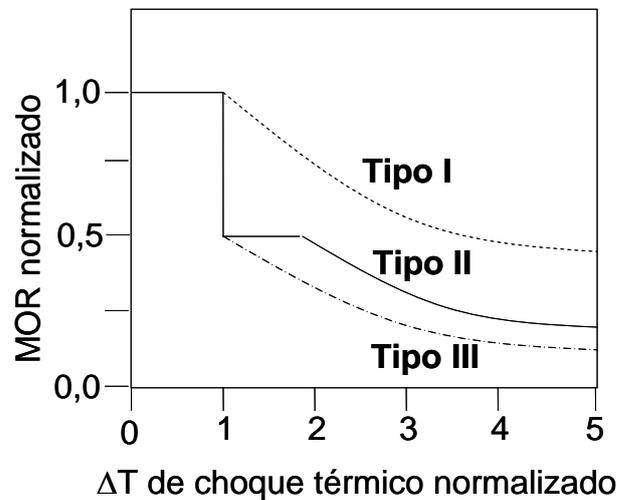


Figura 4.8: Módulo de Ruptura (“modulus of rupture” ou MOR) de um corpo de prova em função da variação de temperatura, ΔT , de choque térmico: Aluminas policristalinas com diferentes tamanhos de grão são representadas pelos Tipos I e II [28]. Aluminas porosas são representadas pelo tipo III [29]. Esta figura foi extraída exatamente como publicado no trabalho de Cotterell et al [30].

Porém, Gupta [28] reportou, então, um comportamento ainda não visto que era o tipo I, referente a um decréscimo contínuo da resistência mecânica com o ΔT , a partir de um ΔT_c . No caso, o comportamento I ocorreu para aluminas com tamanho médio de grão igual a 85 μm , sendo o tipo II para aluminas de tamanho igual a 40, 34 e 10 μm .

No referido trabalho de Gupta [28], é mencionada, ainda, a importância da microestrutura para a tenacificação das cerâmicas, demonstrando que a existência de grãos maiores na microestrutura seria uma alternativa para se dificultar a propagação de trincas. De fato, isto já era bem conhecido desde a década de 70, como reportaram Mendelson & Fine [31] e, como visto na seção 4.2, grãos e agregados podem desempenhar um papel tenacificador formidável.

Neste ponto da revisão bibliográfica, fecha-se um pequeno ciclo, no qual, primeiramente, foram explicadas as condições de propagação de uma

trinca. Discutiu-se, também, que a determinação da energia de fratura é uma forma coerente para se investigar a tenacidade dos materiais, a qual se manifesta pela interação da trinca em propagação com a microestrutura. Finalmente, viu-se que os modelos de choque térmico que abordam todos esses aspectos (energia de fratura, comprimento de trinca, módulo de ruptura retido) são coerentes com pesquisas por autores em diversos trabalhos.

O próximo tópico aborda uma questão pouco explorada nas recentes literaturas relacionadas ao tema “resistência ao dano choque térmico”. Trata-se do efeito do tamanho do corpo de prova. Apesar deste assunto não ter sido alvo inicial ou foco principal da presente tese, a mesma acabou sendo muito relevante no entendimento da relação entre energia de fratura e resistência ao dano por choque térmico dos materiais investigados.

4.4.2 O efeito do tamanho do corpo de prova na fragilidade dos refratários

Entende-se como material frágil aquele que requer uma deformação muito pequena, praticamente desprezível, para se fraturar quando submetido a uma tensão, geralmente acompanhado de pouquíssima deformação plástica. Este fenômeno ocorre porque a energia elástica armazenada durante o carregamento do corpo excede significativamente daquela necessária para se transformar em energia de superfície.

As cerâmicas são, tipicamente, consideradas como materiais frágeis [9], sendo esta uma característica proveniente do seu tipo de ligação química (iônica, covalente ou iônico-covalente).

Para o presente trabalho, propõe-se que a compreensão de alguns fenômenos pode ser interpretada a luz da influência do tamanho (volume) do corpo de prova (utilizado em determinados testes), no que se refere ao comportamento frágil da propagação de trincas e fraturas.

Apesar do efeito do tamanho do corpo de prova não ser uma preocupação frequente nos textos que envolvem refratários, na construção civil

o tema é bem conhecido, assim como mostram Bažant e Planas [32] no livro “Fracture and Size Effect in Concrete and Other Quasibrittle Materials”.

Na presente tese, foi preferido o desenvolvimento matemático apresentado por Cotterell et al [30], devido à disponibilidade de dados experimentais, os quais permitem a realização dos cálculos necessários e a correlação dos mesmos com os demais resultados experimentais. Outra vantagem de se adotar o ponto de vista desse autor é que, nesse trabalho em específico [30], o estudo é realizado para materiais refratários.

Um dos pontos de grande relevância na publicação de Cotterell et al [30] é a distinção entre o efeito do tamanho do corpo de prova na fragilidade de materiais, isto pela consideração de dois pontos de vista da mecânica da fratura. São eles: a mecânica da fratura linear-elástica (MFLE) e a zona de processo de fratura (ZPF). Será visto a seguir como a influência das dimensões se reflete na fragilidade do material, em especial, com foco na resistência ao dano por choque térmico.

4.4.3 O efeito das dimensões de um corpo de prova do ponto de vista da mecânica da fratura linear elástica

Na área da construção civil, Carpinteri [33] percebeu a influência das dimensões na fragilidade de concretos, fazendo uma correlação com o índice de fragilidade, B, (“brittleness number”) juntamente com outras propriedades. Quanto maior esse índice, mais frágil é o comportamento do corpo em relação à propagação da trinca no material sob tensão. Esse índice é dado pela equação a seguir:

$$B = \frac{W \cdot \sigma_t^2}{G_F \cdot E}, \quad (4.10)$$

em que B é adimensional; G_F (em unidade de J/m^2) é a energia específica de fratura que, de acordo com Harmuth e Tschegg [25], é igual a $2 \cdot \gamma_{WOF}$; W (em unidade de m) é uma dimensão representativa da amostra. No presente

estudo, W pode ser a largura (“width”) de um corpo de prova em formato de barra prismática.

A Equação 4.10 também pode ser reescrita conforme a equação abaixo [30]:

$$B = \frac{W}{L_{CH}}, \quad (4.11)$$

em que L_{CH} é o chamado comprimento característico. Assim, tem-se, também, que:

$$L_{CH} = \frac{G_F \cdot E}{\sigma_t^2}, \quad (4.12)$$

Pela Equação 4.11, é bem evidente que, para se diminuir a fragilidade mecânica de determinado objeto (estrutura, peça), pode-se diminuir suas dimensões ou, então, se aumentar seu comprimento característico.

Comparando-se o parâmetro L_{CH} com o R''' de Hasselman [3,5], nota-se que ambos são dimensionalmente semelhantes (unidade de comprimento). De acordo com Cotterell [34], o comprimento característico, L_{CH} , é um parâmetro de auxílio no julgamento da tenacidade de materiais, sendo realmente muito próximo do significado de R''' . Mas, além disso, o parâmetro L_{CH} também é utilizado, frequentemente, para projetos da construção civil. Caso L_{CH} seja equivalente ou maior que uma dimensão característica da estrutura, a resistência mecânica nominal será muito próxima da verdadeira. Ou seja, a tensão de fratura obtida por uma curva de engenharia tensão-deformação será igual ao do material utilizado em suposta aplicação. Sendo assim, o projeto tende a ser mais seguro, já que as condições de falha tornam-se mais previsíveis.

Voltando-se a atenção à Figura 4.8, subseção 4.4.1, pode-se dizer que o comportamento tipo I indica que a propagação da trinca é mais estável que nos casos dos tipos II e III, ao se submeterem os materiais aos seus respectivos

ΔT_C de choque térmico. Ou ainda, a taxa de liberação de energia elástica armazenada é maior que a resistência a propagação da trinca para os tipos II e III no ΔT_C do que para o tipo I.

O que afirmam, então, Cotterell et al [30] é que um material de comportamento tipo I pode apresentar-se como tipo II, caso o mesmo seja suficientemente grande. Ou seja, diferentes valores de tensão de ruptura retida podem ser observados após o choque térmico, se os corpos de prova tiverem dimensões significativamente distintas.

Por meio do desenvolvimento de equações relacionadas a MFLE, pode-se, teoricamente, verificar a influência do tamanho do corpo cerâmico em sua própria fragilidade durante o choque térmico. Primeiramente, é necessário se definir a equação do fator de intensidade de tensão na ponta da trinca K:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi c} , \quad (4.13)$$

sendo Y um fator adimensional relacionado a geometria do corpo e da trinca, e σ é a tensão aplicada no corpo.

Se for considerada uma trinca bidimensional, como mostrado na Figura 4.1, em um corpo com geometria de barra prismática, Tada et al [35] definem K (do modo I) como sendo:

$$K_I = 1,12\sigma\sqrt{\pi c} , \quad (4.14)$$

em que c é o comprimento do defeito.

Conforme mencionado na seção 4.2, quando o fator K atinge o nível crítico de tensão do modo I (K_{IC}), a trinca começa a se propagar. Se K_{IC} e σ_t forem sabidos e substituídos na Equação 4.14, encontra-se o tamanho inicial de trinca, c_0 , sendo este, também, o tamanho crítico para a propagação. A condição para que essa relação seja verdadeira requer que σ_t tenha sido obtido na condição de fratura catastrófica. O cálculo de c_0 é mostrado abaixo:

$$c_0 = \frac{1}{1,12^2 \pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_t} \right)^2. \quad (4.15)$$

De acordo com Cotterell et al [30], o termo $(K_{IC}/\sigma_t)^2$ pode ser substituído por L_{CH} , já que também tem unidade de metro. Assim, a Equação 4.15 se torna igual a:

$$\frac{c_0}{L_{CH}} = 0,254. \quad (4.16)$$

É muito importante ressaltar que tal substituição, na Equação 4.15, só é possível devido a toda a dedução estar relacionada a materiais perfeitamente elástico-lineares. Nesse caso sim, $(K_{IC}/\sigma_t)^2$ seria igual a L_{CH} pois implica que G_F é igual a $2\gamma_{EFF}$ (lembrando que $\gamma_{EFF} = \gamma_0 + \gamma_P$). Deve-se mencionar que, neste caso, é incorreto utilizar γ_{WOF} , pois este não é variável de K_{IC} .

Retomando o foco desta subseção, a razão c_0/L_{CH} pode, também, ser chamada de comprimento inicial de trinca adimensional inerente \bar{c}_0 . Ou seja, para materiais elástico lineares, na geometria de barra prismática, a razão entre o comprimento de trinca inicial (ou o tamanho crítico de trinca quando $K_I = K_{IC}$) pelo seu comprimento característico (L_{CH}) resulta sempre no mesmo valor, que é 0,254.

Substituindo-se a Equação 4.16 na equação do índice de fragilidade B (Equação 4.11), tem-se:

$$B = \frac{W \cdot 0,254}{c_0} = \frac{0,254}{\frac{c_0}{W}} = \frac{0,254}{\bar{c}_0}. \quad (4.17)$$

A razão c_0/W , ou, a razão entre o tamanho crítico de trinca pela altura da barra pode ser chamada de comprimento de trinca inicial normalizado $\bar{\bar{c}}_0$ (não confundir com comprimento inerente inicial de trinca \bar{c}_0).

Para se obter \bar{c}_0 , pode-se utilizar a equação do fator de intensidade de tensão adimensional, \bar{K}_I . Para uma amostra com geometria de barra prismática, cuja face contém a boca do defeito crítico (semelhante a Figura 4.1 da seção 4.2), tal fator é dado no modo I como:

$$\bar{K}_I = \frac{K_I}{E \cdot \alpha \cdot \Delta T \sqrt{W}}. \quad (4.18)$$

Nota-se na Equação 4.18 que, para K_I (dado pela Equação 4.14) se tornar numa grandeza adimensional, \bar{K}_I , divide-se σ pelo produto $E \cdot \alpha \cdot \Delta T$ [30]. Essa razão também pode ser chamada de $1/\bar{\Delta T}$, ou, o inverso da diferença de temperatura adimensional. Na equação, ainda restará a raiz quadrada de c dividida pela raiz quadrada de W , o que é a mesma coisa que a raiz quadrada de \bar{c} .

Cotterell et al [30], então, determinam \bar{K}_I em função do comprimento de trinca normalizado \bar{c} para uma condição severa de choque térmico. Supondo-se que a trinca se propaga em um trajeto próximo do retilíneo durante o choque térmico, qualquer \bar{c}_0 pode ser obtido pelo gráfico na Figura 4.9.

É fundamental se destacar que as condições de choque térmico estabelecidas para se determinar as curvas da Figura 4.9 implicam em um módulo de Biot, β , da ordem de 100. Esse coeficiente é dado pela expressão a seguir:

$$\beta = \frac{W \cdot h}{k}, \quad (4.19)$$

em que h é o coeficiente de transferência de calor entre o material e o meio de troca de calor (dado em W/m^2 ou watt por metro quadrado) e, k a condutividade térmica (dado em W/mK ou watt por metro e por kelvin).

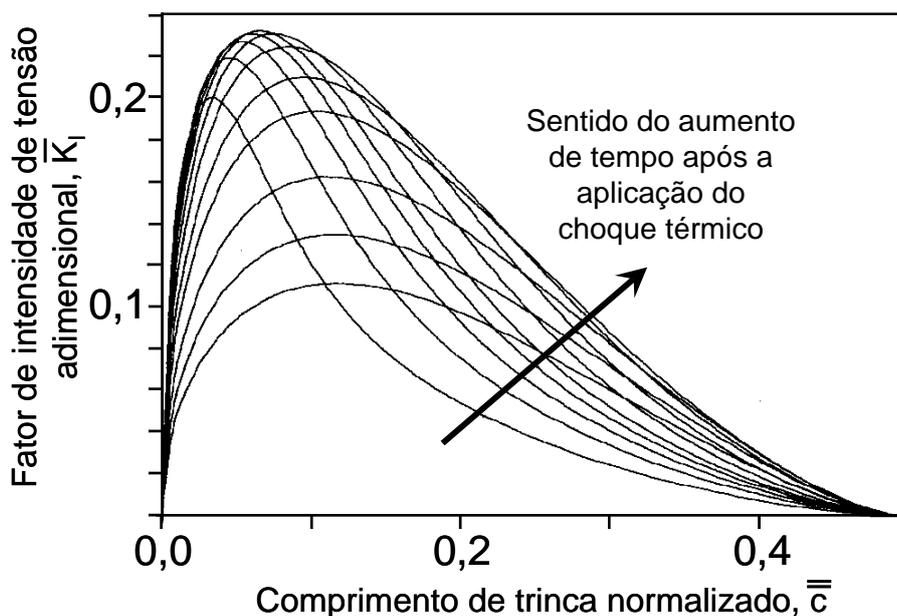


Figura 4.9: Variação do fator de intensidade de tensão adimensional em função do comprimento de trinca normalizado. Esta figura foi extraída exatamente como está publicada na referência [30], a menos das traduções.

Quanto maior o módulo de Biot, mais grave é o gradiente de temperatura entre superfície e interior do corpo de prova, tendo-se, como consequência, o aparecimento de elevados níveis de tensão no corpo durante o choque térmico. Nesse caso, um módulo de Biot da ordem de 100 significa que a temperatura da superfície do corpo, sob severo choque térmico, se iguala instantaneamente a do meio de troca de calor. Nesse trabalho de Cotterell et al [30], o cálculo do módulo de Biot foi provavelmente realizado assumindo-se valores de condutividade térmica típicos de refratários sílico-aluminosos, pois o k é da ordem de 1W/mK . Eles assumiram, também, um valor de h da ordem de 10^4W/m^2 , que representa os efeitos de convecção de calor em corpos de prova quentes mergulhados em água corrente.

Voltando-se a atenção à Figura 4.9, nota-se que existe uma dependência do tempo para que o fator de intensidade de tensão atinja o máximo valor entre os máximos. Observa-se que, entre todos os intervalos de tempo (intervalos de tempo são adimensionais nesse caso), o maior \bar{K}_I

possível é igual a 0,23. O comprimento de trinca normalizado, \bar{c}_0 , correspondente a esse \bar{K}_I é igual a 0,065, num tempo adimensional igual a 0,005 (estes valores foram obtidos de acordo com o relato dos autores na referência [30]). Após o pico de máximo entre os máximos, \bar{K}_I decresce com o tempo e, também, em função da profundidade de trinca.

Antes de se dar prosseguimento ao restante da dedução sobre a dependência do dano por choque térmico com o tamanho do corpo de prova, é importante que seja esclarecido o comportamento de \bar{K}_I em função do tempo ilustrado na Figura 4.9. Kingery [36] demonstra que a variação da tensão adimensional, σ^* , de origem térmica em corpos cerâmicos no formato de placas varia com o tempo adimensional, como é mostrado na Figura 4.10.

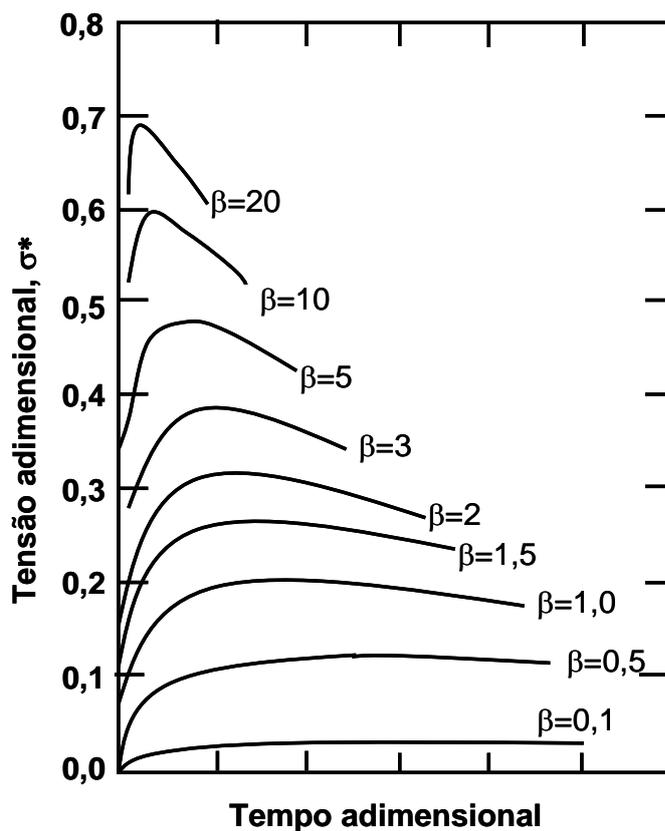


Figura 4.10: Variação da tensão adimensional em amostras cerâmicas em formato de placa, em função do tempo adimensional, parametrizado pelo módulo de Biot, β [36].

Não se deve confundir σ^* com “MOR adimensional”. O σ^* é dado pela equação abaixo [36]:

$$\sigma^* = \frac{\sigma(1-\nu)}{E \cdot \alpha \cdot (T_0 - T')}, \quad (4.20)$$

em que T_0 é a temperatura do corpo e T' a temperatura externa ao corpo.

Na Figura 4.10, percebe-se que, para cada valor de β , a tensão passa por um máximo em função do tempo, sendo que, quanto maior o módulo de Biot, menos tempo é necessário para se atingir esse máximo que, inclusive, é cada vez maior. A tensão, portanto, varia com o tempo para um determinado valor de β devido ao corpo buscar o equilíbrio térmico com o meio. Sendo K uma função de σ , atribui-se que a variação de \bar{K}_I em função do tempo, na Figura 4.9, se deve ao mesmo motivo que aquele da Figura 4.10.

Retomando o foco das deduções sobre a dependência do dano por choque térmico e o tamanho do corpo de prova, o aumento de \bar{c} na Figura 4.9, ou seja, o crescimento da trinca não ocorre se [30]:

$$\bar{\Delta T} < \frac{4,3}{\sqrt{B}}. \quad (4.21)$$

A inequação 4.21 pode ser obtida pela substituição do valor máximo dos máximos de \bar{K}_I (encontrado na Figura 4.9) na Equação 4.18 e, também, pela substituição do termo “ W ” pelo produto $B \cdot L_{CH}$. Com isso, restará na equação o termo raiz quadrada de c_0/L_{CH} , podendo este último ser substituído por \bar{c}_0 , o comprimento de trinca adimensional inerente (sempre igual a 0,254).

Supondo-se, assim, que um corpo elástico linear foi submetido a um choque térmico, cujo $\bar{\Delta T}$ excede o valor de $4,3/\sqrt{B}$, as seguintes situações devem ser distinguidas:

(1) Para $\bar{c}_0 < 0,065$, o crescimento de trinca é caracterizado por uma propagação instável, que pode ser associado, na Figura 4.8, aos

comportamentos tipo II ou III. Isto ocorre porque, ao \bar{K}_I atingir um valor máximo (não o máximo dos máximos nesse caso, mas a condição crítica de propagação para um determinado \bar{c}_0 menor que 0,065), qualquer pequeno crescimento de \bar{c} , resulta em valores cada vez maiores de \bar{K}_I . Ou seja, a propagação ainda continua. Essa tendência de \bar{K}_I buscar sempre pelo máximo valor se interrompe até a situação em que \bar{c} é igual a 0,065, quando \bar{K}_I se torna o máximo dos máximos.

(2) Porém, se \bar{c}_0 for maior que 0,065 a propagação da trinca será de característica estável (tipo I). Isto porque, após \bar{K}_I atingir o valor máximo dos máximos, este somente tende a decrescer com o tempo adimensional e com o próprio tamanho de trinca. Em outras palavras, o crescimento de \bar{c} por choque térmico resulta em valores cada vez menores de \bar{K}_I . Desse modo, para que a trinca possa continuar a crescer em função de novos ciclos de choque térmico, será preciso um aumento na diferença de temperatura, que pode ser obtido pela Equação 4.21. O novo valor de $\bar{\Delta T}$ que exceda $4,3/\sqrt{B}$ pode ser recalculado para a barra danificada se forem sabidos os novos valores de E e σ_t , os quais, certamente, diminuirão se comparados a condição antes do choque térmico.

Toda essa análise leva então ao seguinte raciocínio. Se o aumento do tamanho do corpo de prova não resultar em significativas mudanças microestruturais, a ponto de o tamanho do defeito inerente não ser alterado, o choque térmico desses corpos maiores pode resultar em danos mais elevados, se comparados aos corpos de prova menores, já que isso significa valores de \bar{c} menores na Figura 4.9.

Pela mecânica da fratura linear elástica, pode-se, assim, determinar um valor crítico de B em que o aumento das dimensões do corpo de prova será deletério, no sentido da trinca se propagar de maneira frágil. Substituindo-se $\bar{c}_0 = 0,065$ (lembrando que $\bar{c}_0 = c_0/W$) na Equação 4.17, encontra-se $B=3,9$, podendo-se estabelecer o seguinte critério:

- $B < 3,9 \rightarrow$ Comportamento Tipo I, na Figura 4.8.
- $B > 3,9 \rightarrow$ Comportamento Tipo II ou III, Figura 4.8.

Com as deduções apresentadas até este ponto, foi possível se esclarecer que existe uma dependência entre o índice de fragilidade, B , com a dimensão do corpo de prova. Valores maiores ou menores que $\overline{c_0} = 0,065$ podem ser alterados, simplesmente, aumentando-se ou diminuindo W . Isto é verdadeiro desde que o tamanho do defeito intrínseco não se modifique significativamente. É esperado, portanto, que a resistência ao dano por choque térmico assuma valores diferentes dependendo do tamanho da amostra.

Na realidade, a abordagem de Cotterel et al [30] quanto a questão do efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico é muito semelhante a abordagem de Hasselman [5]. O gráfico da Figura 4.11 ilustra alguns possíveis casos da evolução do ΔT de choque térmico em função do tamanho de trinca para alguns valores de N .

As linhas cheias representam o gráfico determinado pela Equação 4.9. As linhas pontilhadas representam o comprimento de trinca final após a conversão de parte da energia elástica armazenada no corpo em energia cinética de propagação. Para quaisquer casos de trincas curtas em que seja aplicado um ΔT de choque térmico crítico (qualquer valor sobre a curva cheia descendente), uma propagação instável acontece e que, quanto menor N , mais longo se torna o tamanho de trinca final. Se a trinca já for longa, o dano só poderá ser causado caso se aplique um ΔT de choque térmico correspondente à curva cheia ascendente, sob um determinado N .

Assim, vê-se que a ideia básica entre as Figura 4.9 e Figura 4.11 é a mesma. Trata-se de determinar as condições de crescimento de trinca estável e instável. A diferença essencial é que, na Figura 4.9, a estabilidade é dada pela razão entre o tamanho de trinca pela largura do corpo e, na Figura 4.11, o tamanho do corpo é fixado, sendo que a estabilidade passa a ser regida pelo número e tamanho de trinca.

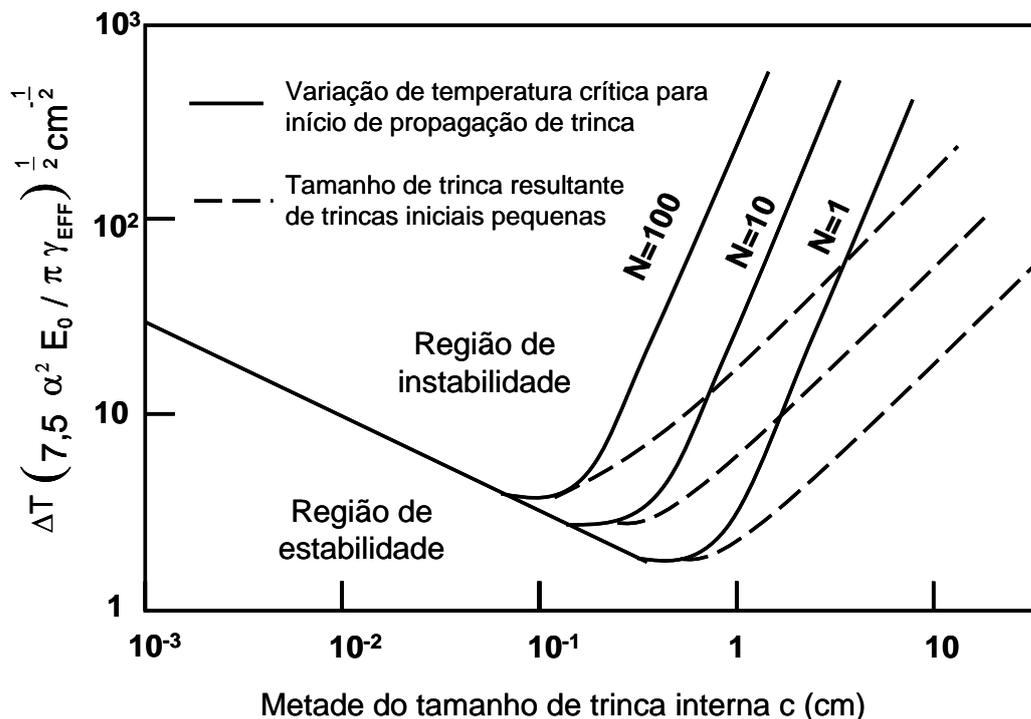


Figura 4.11: Variação de temperatura mínima de choque térmico para o início de propagação de trinca em função do tamanho de trinca (defeito inicial). Esta figura foi extraída exatamente como está da referência [5], exceto as traduções.

Como propriamente é mencionado no título do presente tópico, todo o desenvolvimento matemático foi baseado nos modelos da MFLE. Porém, sabe-se que muitos materiais, inclusive os refratários, se comportam de modo não-linear. A revisão bibliográfica realizada nesta subseção é importante, no sentido de se saber o comportamento dos materiais nas condições “ideais” ou, talvez, um termo mais adequado seria “simplificadas”. No próximo tópico, serão mostradas as diferenças que podem ser observadas entre o resultado mais realístico e aquele previsto pelo modelo da MFLE.

4.4.4 MFLE versus Zona de Processo de Fratura (ZPF) e os efeitos do tamanho do corpo de prova.

Foram vistos, na seção 4.2, alguns exemplos de mecanismos de tenacificação, que são ativados ao longo da própria propagação de trinca,

sendo possível a ocorrência destes em uma cerâmica refratária. É de se esperar, portanto, que seja difícil se determinar um tamanho de trinca com exatidão, mesmo em um modelo de duas dimensões.

Desse modo, a previsão do nível de dano pela MFLE pode apresentar significativos desvios. Percebeu-se, assim, que havia maior coerência em se pensar no tamanho da zona de processo e não no tamanho da trinca. A forma de como esta se desenvolve está ilustrado na Figura 4.4 na seção 4.3, que trata sobre a energia de fratura.

Devido a cada microestrutura poder apresentar peculiaridades, a zona de processo não pode ser modelada por equações unificadas. Para esse tipo de situação, cabe então a escolha de metodologias adequadas que possam calcular o tamanho da zona de processo, auxiliados por valores experimentais e condições de contorno caso a caso. Possíveis metodologias podem ser a aplicação do método de elementos finitos, cálculos iterativos entre outros. A presente tese não tem como objetivo a determinação da zona de processo de fratura dos materiais experimentados. Este tópico apenas se dedica a esclarecer o quão imprecisos podem ser os resultados, dependendo do ponto de vista adotado para a análise (MFLE ou ZPF).

Continuando-se a sequência do raciocínio, novamente, a presente tese se fez auxiliar pelo trabalho de Cotterell et al [30] que determinaram um perfil de zona de processo por cálculos iterativos. Na Figura 4.12, observa-se para os casos $B=1$ e $B=10$, num material hipotético, a comparação do modelo MFLE versus ZPF relacionando a queda do módulo de ruptura normalizado em função da variação de temperatura de choque térmico normalizado.

Pode-se notar que, quanto maior B , mais próximos se tornam os resultados determinados pela ZPF e pela MFLE. Portanto, um material que aparentemente se mostre pouco frágil pode se comportar termomecanicamente de maneira bem frágil, caso suas dimensões sejam elevadas até se obter B igual a 10 ou maior. Isto leva ao raciocínio de que o comportamento linear de fratura num material pode ser induzido, inclusive a fragilidade, simplesmente, aumentando-se o volume do corpo feito desse material.

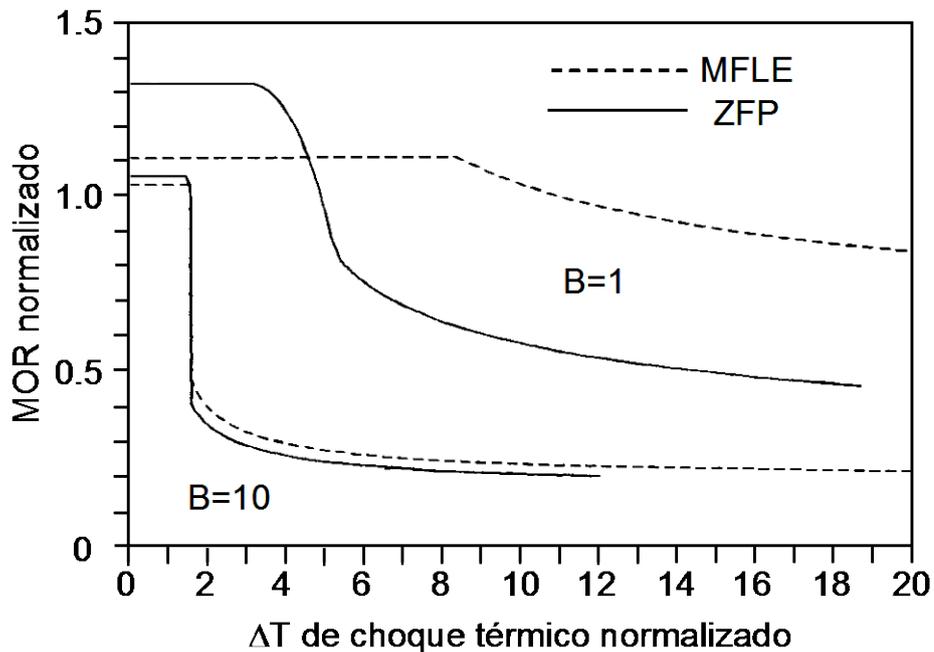


Figura 4.12: O módulo de ruptura normalizado em função da variação de temperatura de choque térmico normalizado para um material hipotético considerando dois índices de fragilidade, B , sob o ponto de vista da MFLE e da ZFP.

Observando-se o caso $B=1$, ficam evidentes algumas diferenças, em que o dano representado pela ZFP manifesta-se de maneira um pouco mais intensa do que pela MFLE, sob uma variação de temperatura crítica de choque térmico menor.

Talvez, o aspecto mais importante da revisão bibliográfica feita no presente tópico é a consideração de que resultados aparentemente contraditórios de resistência ao dano por choque térmico podem ser encontrados, caso a caracterização dos corpos de prova resultem em valores baixos de B . Isto porque, dependendo do tamanho do corpo de prova escolhido, alterações no comportamento frágil podem ocorrer. Portanto, as condições experimentais para se avaliar a resistência ao dano por choque térmico passam a ter uma importância ainda maior.

4.5 Materiais refratários

O termo “refratário” pode ter variadas conotações. No contexto dos materiais cerâmicos, talvez, o sentido mais apropriado é “o que não muda”. Em termos técnicos, são materiais de revestimento de vasos ou reservatórios os quais podem ser submetidos a elevadas temperaturas, bruscas variações de temperatura, impactos mecânicos e ambientes corrosivos. Os refratários, portanto, devem manter suas propriedades funcionais frente a estas e outras condições.

As cerâmicas refratárias são constituídas de partículas com tamanhos que variam amplamente, desde os agregados (podendo chegar a centímetros) a partículas finas que compõem a matriz (da ordem de micrometro ou nanômetros) [37]. Basicamente, os refratários podem ser divididos em dois tipos: pré-formados (tijolos e concretos pré-formados) e não-formados (concretos, simplesmente). Ainda, podem receber classificações conforme sua função específica como o caso dos isolantes térmicos e, também, conforme suas características químicas (sílico-aluminosos, magnesianos, contendo carbono, etc.) [38].

Nas décadas mais recentes, o uso de concretos refratários nas aplicações industriais tem aumentado significativamente em relação aos tijolos, devido à facilidade de sua instalação e ausência de juntas (que podem atuar como sítios preferenciais de ataque corrosivo), entre outras vantagens. Com isto, o tempo em operações industriais é aumentado, trazendo como consequência ganhos econômicos. Tendo-se em vista a versatilidade dos concretos refratários e sua importância, o sub tópico a seguir se dedica ao esclarecimento de como e do quê se constitui um concreto refratário.

4.5.1 Concretos refratários

Concretos refratários são materiais com relevante complexidade de formulação e que requerem precisão no tamanho das partículas (agregados e partículas finas), podendo conter aditivos ligantes, carga, dispersantes, aditivos

aceleradores ou retardadores de pega e outros. No caso dos concretos com ligantes particulados (cimento de aluminato de cálcio, microssílica, etc), o estado inicial desses materiais é um granulado seco, requerendo certo volume de água para o preparo. Além de conferir fluidez na massa para a moldagem, a água também serve como agente de hidratação de ligantes como cimento, alumina hidratável, etc (caso o ligante seja a microssílica, a água atua como agente aglutinante).

As aplicações de grande relevância dos concretos têm sido nas siderúrgicas, as quais utilizam variadas formulações de concretos em alto-fornos, canais de corrida, áreas de linhas de escória, painéis de aciaria e etc [37]. Dentre as diversas classificações conhecidas para concretos, serão citadas as relevantes para o presente trabalho, já que se enquadram nas mesmas. A classificação por teor de cimento são: “convencional” ($\text{CaO} > 2,5\% - p$), baixo teor de cimento ($1,0\% - p < \text{CaO} < 2,5\% - p$), ultra-baixo teor de cimento ($\text{CaO} < 0,2\% - p$).

Outra classificação importante é baseada em aspectos reológicos. Dependendo do comportamento quanto à viscosidade do concreto durante seu preparo, sua aplicação pode ocorrer por diferentes processos, como o bombeamento, vertimento e projeção, o que altera significativamente as propriedades microestruturais finais [39]. Neste sentido, a classificação de concretos pode ser: massas de socar, vibrado e auto-escoante. As características reológicas dos concretos são fortemente influenciadas pelos aditivos utilizados e pela distribuição granulométrica adotada.

Assim sendo, neste trabalho, a microestrutura dos concretos será controlada pela distribuição granulométrica inicial da formulação, enquadrando-se na classificação de “baixo teor de cimento” e “vibrado”. A teoria envolvida na formulação dos concretos é apresentada a seguir.

4.5.2 Coeficiente de empacotamento de partículas

Considerando como esféricas as partículas de um concreto, McGeary [40] sugere que a proporção correta entre as partículas deve ser tal que o

tamanho e o teor permitam que os vazios deixados entre as partículas de um mesmo tamanho possam ser preenchidos pelas menores, sucessivamente.

O termo fator de empacotamento (FE) representa a proporção de espaços preenchidos em um arranjo de partículas, ou seja, quanto maior este valor, maior a densidade mássica volumétrica a se alcançar. São abordados aqui três modelos de empacotamento como exemplo.

- Modelo de furnas: Trata-se de um empacotamento de partículas em que a distribuição máxima de densidade de empacotamento forma uma progressão geométrica. A abordagem matemática é de valores discretos, segundo a equação abaixo:

$$PVAP = \left(\frac{D_P^{\log \bar{r}} - D_S^{\log \bar{r}}}{D_L^{\log \bar{r}} - D_S^{\log \bar{r}}} \right) \times 100, \quad (4.22)$$

em que PVAP é a porcentagem volumétrica acumulada de partículas menores que D_P . D_S é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula e \bar{r} é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume de partículas retidas na malha imediatamente inferior.

- Modelo de Andreasen: Neste modelo, assume-se que todos os tamanhos de partícula em distribuição contínua podem ser utilizados no empacotamento, expressa na equação abaixo:

$$PVAP = \left(\frac{D_P}{D_L} \right)^q \times 100 \quad (4.23)$$

em que q é o módulo ou coeficiente da distribuição. Andreasen propõe um modelo que possui propriedade de auto-similaridade, ou seja, se fotos do compacto fossem obtidas em qualquer escala, as imagens deveriam ser semelhantes. A partir de experimentos realizados por Andreasen, o mesmo

propõe que valores de q entre 0,33 e 0,50 proporcionariam os maiores empacotamentos. Posteriormente, Funk e Dinger [41] constataram por meio de simulações computacionais que o valor de q que proporciona o maior empacotamento teórico é igual a 0,37.

- Modelo de Alfred: Trata-se de um aperfeiçoamento das equações anteriores, estabelecendo-se o diâmetro da menor partícula, em que a abordagem matemática é discreta, segundo a equação abaixo:

$$PVAP = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100 \quad (4.24)$$

Em termos de tecnologia de concretos refratários, a fração entre partículas finas e grosseiras pode determinar a relação custo-benefício da aplicação dos mesmos, devido à influência dessa fração no processamento dos concretos. Por exemplo, para o modelo de Andreasen, foi visto que o coeficiente de empacotamento teórico que oferece a maior densidade é o de $q=0,37$. Uma formulação baseada nesse valor de q seria benéfica para se conseguir um material de alta resistência mecânica, já que um elevado empacotamento, teoricamente, aumentaria o número de pontos de contato entre as partículas. Conseqüentemente, o processo de sinterização seria mais eficiente [39].

Todavia, elevados valores de q implicam em formulações com altos teores de partículas grosseiras, sendo este um fator que inviabiliza o processamento do concreto na fase de mistura e moldagem. Isto ocorre porque as partículas finas, desde que misturadas em adequado teor de água, conferem fluidez na massa. Com isso, o preenchimento de moldes é facilitado, ou seja, os espaços vazios entre a massa e o molde, são melhor preenchidos.

Portanto, embora um elevado teor de partículas finas proporcione formulações de concreto com menor grau de empacotamento (de menor q) o desempenho final acaba sendo melhor do que aqueles formulados com base em valores de q elevados.

No presente trabalho, quanto ao modelo de empacotamento a ser escolhido, optou-se pelo modelo de Andreasen, devido à simplicidade de manipulação da sua equação, principalmente na determinação de um valor de erro quadrático médio nas curvas experimentais em relação às curvas alvo.

4.5.3 Agregados eutéticos

Em cerâmicas, é evidente que a microestrutura cumpre um papel importantíssimo para se controlar sua tenacidade. Foi visto, também, que agregados (e grãos) podem acionar mecanismos de tenacificação diversos de naturezas distintas.

Nesse contexto, a razão em se utilizar agregados eutéticos advém de uma idéia simples. Já que microestruturas complexas podem contribuir para a tenacificação, o uso de agregados que contém previamente uma microestrutura complexa poderia favorecer ainda mais essa propriedade. Se uma trinca se propaga pelo interior dessas partículas (fratura transgranular), aumentar-se-iam as chances da mesma desviar seu trajeto e consumir a energia elástica armazenada no corpo.

No caso, fraturas transgranulares são aquelas cujos agregados inseridos na formulação do material são preferencialmente cortados ou fraturados pelas trincas, ao invés de serem contornados pelas mesmas. A Figura 4.13 é um desenho simples representando ambos os casos.

Pensando-se em termos de uma simples regra de mistura de materiais compósitos [42], um dos focos deste trabalho é tenacificar concretos refratários, de maneira que o material apresente maior energia de fratura. Para que um verdadeiro material compósito seja formado, a condição necessária é a forte adesão dos agregados à matriz do concreto, de modo que seja favorecida a fratura transgranular (através do agregado).

Os agregados a serem utilizados no presente trabalho são do tipo eutético de mulita-zircônia [43] e alumina-zircônia comerciais [44] obtidos pelo processo de eletrofusão. Sabe-se pela literatura [45-47] também, que a obtenção de microestruturas eutéticas cerâmicas pode seguir rotas de

processo variadas, tornando possível a obtenção de materiais com elevado módulo de elasticidade e resistência mecânica.

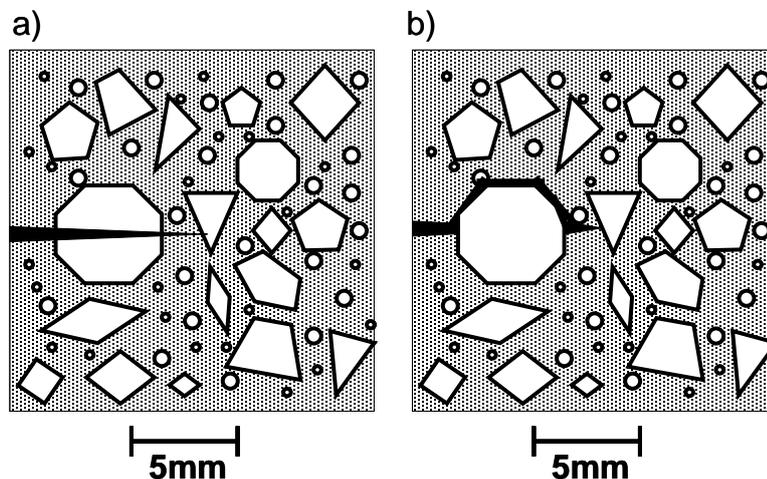


Figura 4.13: Agregados (branco) embebidos em uma matriz de partículas (área pontilhada) a) Fratura transgranular na qual a trinca, em propagação, atravessa o agregado. b) Fratura intergranular, no qual a trinca em propagação contorna o agregado, destacando-o da matriz.

A presente tese não tem como foco a investigação detalhada dos efeitos da zircônia como agente de tenacificação, mas sim da microestrutura eutética que é configurada por essa fase. Todavia e obviamente, os efeitos da zircônia são considerados na análise de resultados de um modo geral.

4.5.3.1 Agregados eutéticos eletrofundidos de mulita-zircônia e alumina zircônia

Uma microestrutura eutética se forma a partir da decomposição de uma fase em duas ou mais fases ao longo de um processo de resfriamento, sendo a quantidade de fases formadas dependente do número de componentes do sistema. A decomposição ocorre devido a estabilidade do sistema variar ao longo do resfriamento, de tal modo que a energia livre total das fases decompostas torna-se menor que a da fase original [9]. A microestrutura

eutética é caracterizada pela disposição intimamente intercalada entre as fases. Um exemplo disso já foi ilustrado na Figura 1.1.

Para a presente tese, como já mencionado anteriormente, os agregados eutéticos eletrofundidos de mulita-zircônia e alumina-zircônia fazem parte do sistema cerâmico ZAS (zircônia-alumina-sílica). O diagrama de equilíbrio de fases desse sistema encontra-se na Figura 4.14. Nesse diagrama, pode-se observar uma linha de Alkemade que une os compostos $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e ZrO_2 sendo que, para quaisquer materiais com composições químicas sobre essa linha, são previstas a formação de microestruturas eutéticas (assumindo-se solubilidade zero). No ponto de intersecção assinalado com um círculo cinza, a microestrutura será completamente eutética, sem a presença de fase primária.

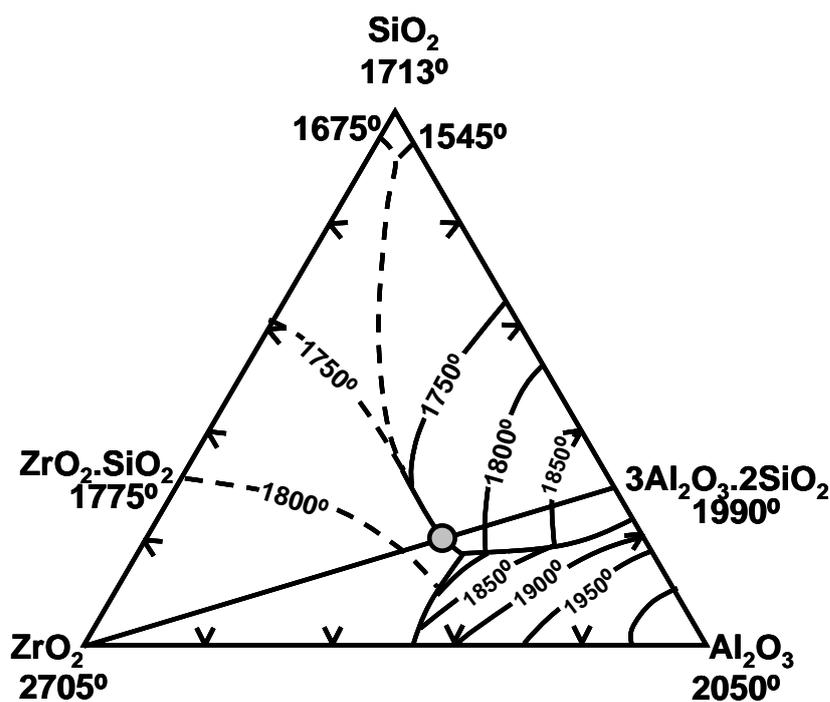


Figura 4.14: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema de composições ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 (ZAS)[48].

No caso da alumina-zircônia, a obtenção de microestrutura eutética é possível em quaisquer pontos pertencentes eixo Al_2O_3 - ZrO_2 . O diagrama de equilíbrio de fases binário alumina-zircônia encontra-se na Figura 4.15. Nota-se

que, na composição de 42,6% de alumina (ou 57,4% de zircônia), à temperatura de $1710^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, define-se o ponto eutético.

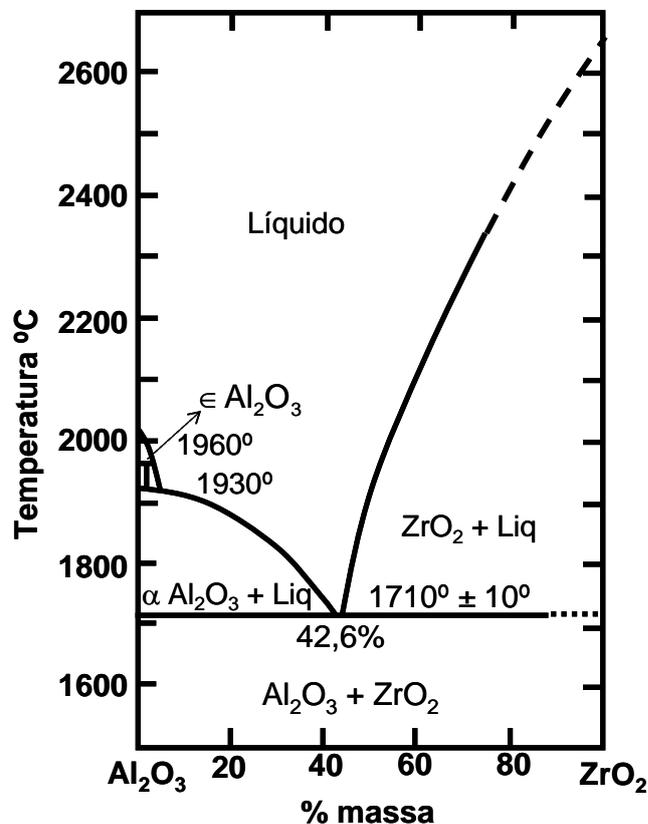


Figura 4.15: Diagrama de equilíbrio de fases binário alumina-zircônia [49].

Em cerâmicas, a obtenção de microestruturas eutéticas em escala industrial pode ser alcançada pelo processo de eletrofusão, em que se utiliza um forno a arco [50]. Nesse tipo de processo, uma ou mais matérias-primas são fundidas pela passagem de uma corrente elétrica de elevada intensidade fornecida por meio de eletrodos de grafite. No resfriamento, quando ocorre a solidificação do líquido, esta se desenvolve pela decomposição desse líquido. Com isso, o estudo dos diagramas de equilíbrio se torna muito importante para a previsão de quais fases podem ser obtidas e as suas quantidades relativas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Formulação e processamento dos corpos de prova

O presente trabalho investigou 10 formulações, cujas designações e características encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Designação dos concretos com as respectivas composições e características

Designação	A8	M8	A2	M2	Z2
Tamanho máximo de agregado (mm)	8,0	8,0	2,3	2,3	2,3
Teor total de agregados (%-p)					
Andreasen q=0,26	67,0	67,0	58,0	58,0	58,0
Andreasen q=0,31	73,0	73,0	63,0	63,0	63,0
Teor de agregados eutéticos (%-p)					
Andreasen q=0,26	0,0	31,0	0,0	22,0	22,0
Andreasen q=0,31	0,0	35,0	0,0	24,5	24,5
Faixa de tamanho de agregados eutéticos (mm)	8,0 a 0,7		2,3 a 0,4		
CAC (%-p)*	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

*CAC: Abreviatura para cimento de aluminatos de cálcio, neste caso, contendo 60% de alumina.

Obs1: Os agregados de mulita-zircônia são constituídos por 37,73%-p de zircônia.

Obs2: Os agregados de alumina-zircônia são constituídos por 25,2%-p de zircônia.

Para que cada material possa ser diferenciado ao longo da discussão dos resultados, a seguinte simbologia foi adotada:

- **q26A8 e q31A8:** Concretos cujas distribuições de partículas na formulação foram projetadas para seguir os coeficientes de empacotamento q de Andreasen iguais a 0,26 e 0,31, respectivamente. Os materiais contém 1 tipo de agregado, sendo este de alumina

eletrofundida branca (A). O tamanho máximo de agregado é igual a 8,0mm (8). Estes concretos são os materiais de referência para se fazer a comparação com aqueles contendo agregados eutéticos eletrofundidos, cujo tamanho máximo de agregado é, também, igual a 8,0mm.

- **q26M8 e q31M8:** Concretos cujas distribuições de partículas na formulação foram projetadas para seguir o coeficiente de empacotamento q de Andreasen iguais a 0,26 e 0,31, respectivamente. Os materiais contém 2 tipos de agregados, sendo estes a alumina eletrofundida branca e mullita-zircônia eletrofundida (M). O tamanho máximo de agregado é igual a 8,0mm (8).
- **q26A2 e q31A2:** Concretos cujas distribuições de partículas na formulação foram projetadas para seguir os coeficientes de empacotamento q de Andreasen iguais a 0,26 e 0,31, respectivamente. Os materiais contém 1 tipo de agregado, sendo este de alumina eletrofundida branca (A). O tamanho máximo de agregado é igual a 2,3mm (2). Estes concretos são os materiais de referência para se fazer a comparação com aqueles contendo agregados eutéticos eletrofundidos, cujo tamanho máximo de agregado é, também, igual a 2,3mm.
- **q26M2 e q31M2:** Concretos cujas distribuições de partículas na formulação foram projetadas para seguir o coeficiente de empacotamento q de Andreasen iguais a 0,26 e 0,31, respectivamente. Os materiais contém 2 tipos de agregados, sendo estes a alumina eletrofundida branca e mullita-zircônia eletrofundida (M). O tamanho máximo de agregado é igual a 2,3mm (2).
- **q26Z2 e q31Z2:** Concretos cujas distribuições de partículas na formulação foram projetadas para seguir o coeficiente de empacotamento q de Andreasen iguais a 0,26 e 0,31, respectivamente. Os materiais contém 2 tipos de agregados, sendo estes a alumina eletrofundida branca e alumina-zircônia eletrofundida (Z). O tamanho máximo de agregado é igual a 2,3mm (2).

Todas as matérias-primas dos concretos formulados foram caracterizadas quanto a sua distribuição granulométrica (cortesia da Elfusa S.A. e Almatís). Na Tabela 5.2, o nome dessas matérias primas e as faixas de tamanho de partículas são apresentados.

Tabela 5.2: Matérias-primas utilizadas na formulação dos concretos (cortesia da ELFUSA, sendo os materiais CL370 e CT3000SG uma cortesia da Almatís).

Matéria prima	Faixa granulométrica d (diâmetro) (μm)
a) FX 5/16*	8000 > d > 4000
a) FX 4/10*	4750 > d > 1700
a) FX 8/20*	2360 > d > 710
a) FX 8MF*	2360 > d > 125
a) FX 10/36	2000 > d > 355
a) FX 20/40	855 > d > 355
a) FX 40MF	425 > d > 90
a) FX 60MF	250 > d > 16
a) FX TP200	212 > d > 16
b) CI 370	$d_{\text{médio}} = 3,1$
b) CT 3000SG	$d_{\text{médio}} = 1,4$

*matérias-primas cujos agregados eletrofundidos são disponíveis tanto em alumina como em mulita-zircônia e alumina-zircônia; a) Elfusa S.A.; b) Almatís

Os dados de distribuição granulométrica de cada matéria prima foram, então, inseridos e organizados numa planilha eletrônica, de modo que o percentual volumétrico de partículas, separado por faixa granulométrica, fosse somado. A planilha permitiu que, pela manipulação do teor de cada matéria-prima fosse possível se comparar a curva de experimental com a curva teórica (ou curva alvo) do volume de partículas acumuladas. No caso, a curva-alvo escolhida seguiu o modelo de Andreasen e os coeficientes de empacotamento, q, foram 0,26 e 0,31.

A introdução dos agregados eutéticos foi realizada substituindo-se o volume das matérias-primas FX 5/16, FX 4/10 e FX 8/20 pelas correspondentes eutéticas para as distribuições que contém o maior tamanho de partícula igual a 8,0mm. Para os materiais de tamanho máximo de agregado igual a 2,3 mm, foram substituídas as matérias primas FX 8/20 e FX 10/36.

De acordo com os dados da Tabela 5.2, percebe-se que, nas formulações dos concretos contendo agregados eutéticos cujo máximo tamanho de partícula é igual a 8,0mm, todos os maiores agregados são eutéticos. No caso dos concretos com tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm, existe uma fração de agregados de alumina eletrofundida branca cuja faixa de distribuição de tamanhos que coincide com a dos eutéticos.

Todos os concretos foram formulados buscando-se inserir ao máximo agregados de maior diâmetro possível em cada tipo de material. No entanto, houve, ao mesmo tempo, a necessidade de se elevar a quantidade de matriz para se alcançar uma boa fluidez para a moldagem. Desse modo, a curva real possui desvios em relação à curva-alvo, devido ao balanço entre os dois critérios mencionados. Mesmo assim, pelo fato de um mesmo critério de formulação ter sido seguido em todos os materiais, considera-se que os concretos são plenamente comparáveis para o desenvolvimento do estudo como um todo. As curvas alvo, juntamente com as curvas experimentais são mostradas nas Figuras 5.1 a 5.4.

O teor de cimento utilizado em todas as composições foi de 4%-p. A quantidade de água foi da ordem de 4,8 a 5%-p e, após a moldagem dos corpos de prova, os mesmos permaneceram em ambiente saturado de umidade por 48 horas à 20°C. Após este período, os materiais foram secados à 110°C por 48 horas e, calcinados à 650°C (taxa de aquecimento de 1°C/min). Finalmente, os mesmos foram queimados a 1450°C por 10 horas, sob a taxa de aquecimento de 2°C/min até 900°C e 3°C/min até 1450°C.

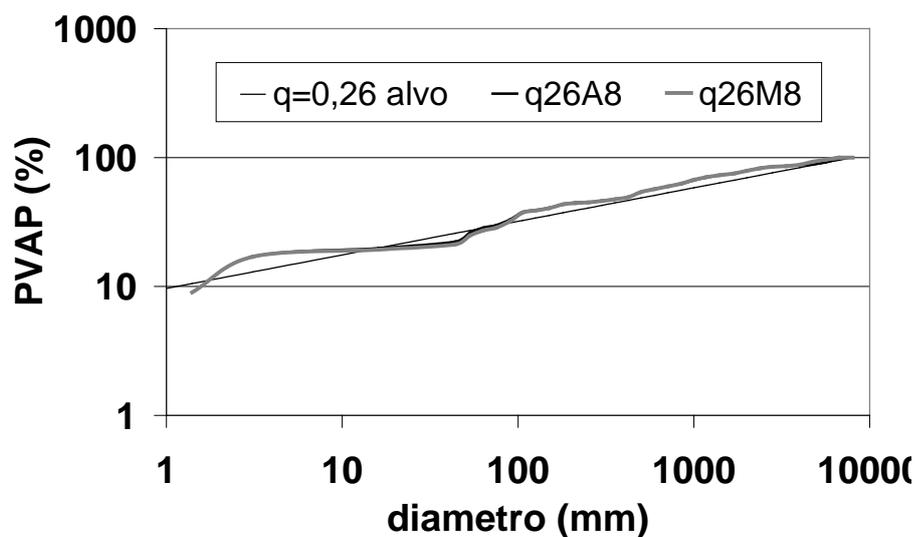


Figura 5.1: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,26$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm.

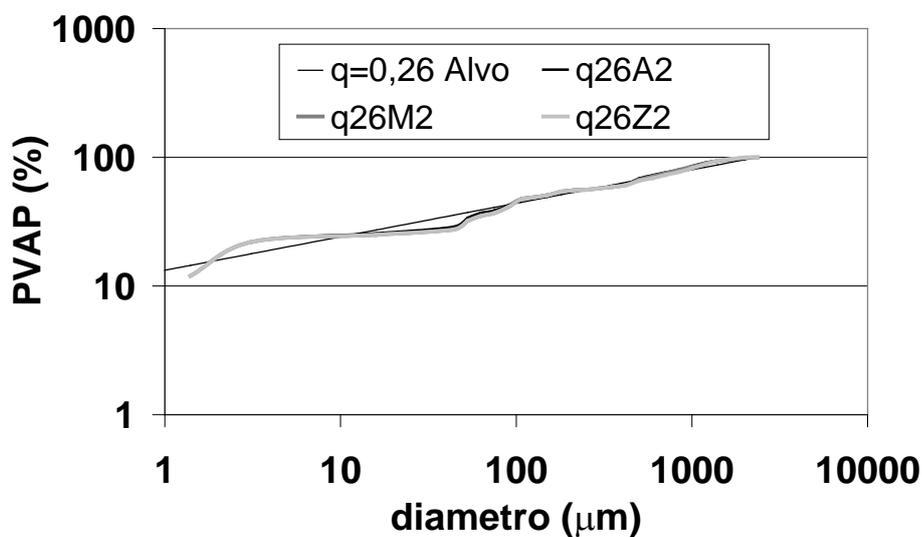


Figura 5.2: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,26$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm.

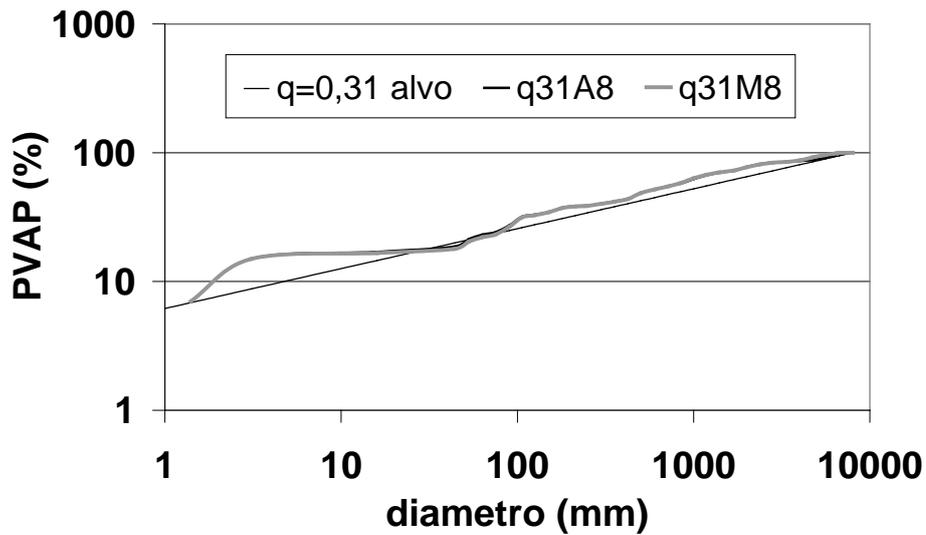


Figura 5.3: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,31$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm.

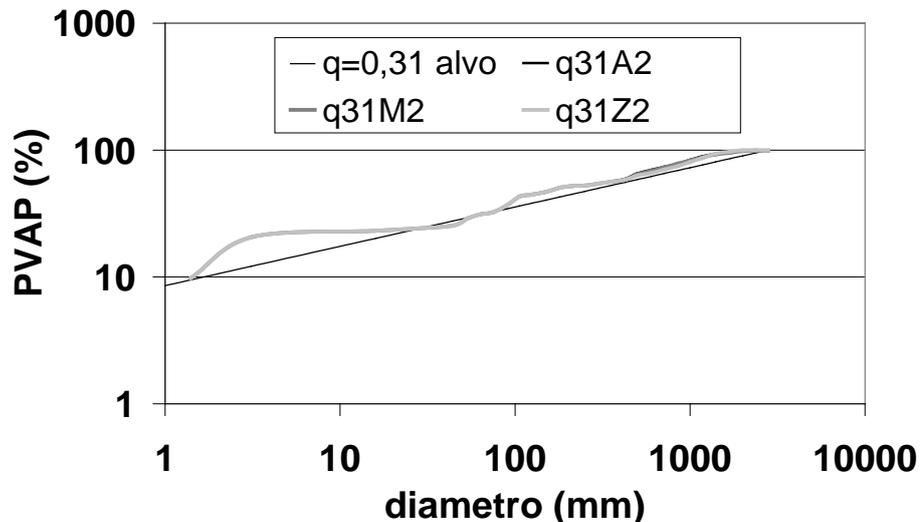


Figura 5.4: Comparação entre a curva alvo da distribuição granulométrica de Andreasen de $q=0,31$ e a curva experimental das formulações de concreto contendo tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm.

Ficou garantido que todos os concretos que possuíam igual tamanho máximo de partícula apresentassem a mesma fluidez. O concretos q26A8, q31A8, q26M8 e q31M8 apresentam fluidez livre igual a 0% e fluidez vibrada de

130%. Para os concretos q26A2, q31A2, q26M2, q31M2, q26Z2 e q31Z2 a fluidez livre foi de até 20% e, vibrada da ordem de 125%.

5.2 Ensaio de energia de fratura pelo método da cunha

Para a realização da medida da energia de fratura pelo método da cunha, os acessórios foram montados conforme a Figura 5.5. As dimensões do corpo de prova também são mostradas. A figura foi extraída do trabalho de Ribeiro [51] com algumas adaptações feitas para a presente tese.

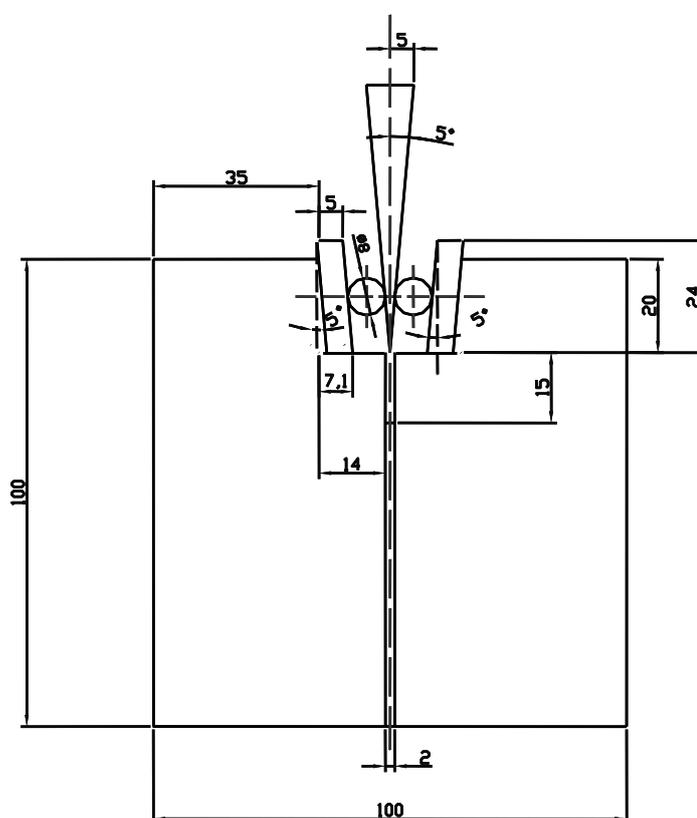


Figura 5.5: Corpo de prova e montagem da cunha do sistema utilizado. As dimensões são dadas em milímetros e os ângulos em graus. A espessura do corpo de prova é de 75mm. A profundidade da ranhura lateral (representado pelas linhas verticais centrais) é de 7mm.

Na parte superior da Figura 5.5, observa-se que as paredes do rebaixo do corpo de prova formam um ângulo com 95° de inclinação em relação à sua base. O rebaixo tem esse formato para que a desmoldagem do corpo, após sua cura, fosse facilitada. Isto torna o saque do molde significativamente mais simples, evitando-se danos à peça nessa etapa. Deve-se observar que os encostos metálicos formam, também, um ângulo de 95° com a base do rebaixo.

Para o controle da aplicação de tensão, foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos, da MTS (Material Testing System), modelo 810 e controlador TestStar IIs. O ensaio foi controlado por um extensômetro medidor de abertura de boca de trinca (siga em inglês CMOD), da marca MTS, modelo 632.02F-20 (Figura 5.6a), a uma taxa de $10\mu\text{m}/\text{min}$. Para tal, são acoplados ao corpo de prova dois suportes metálicos, de alumínio, (Figura 5.6b). Nesses suportes, foram parafusadas “unhas” metálicas para se fixarem os extensômetros, um de cada lado, nas duas extremidades do entalhe.

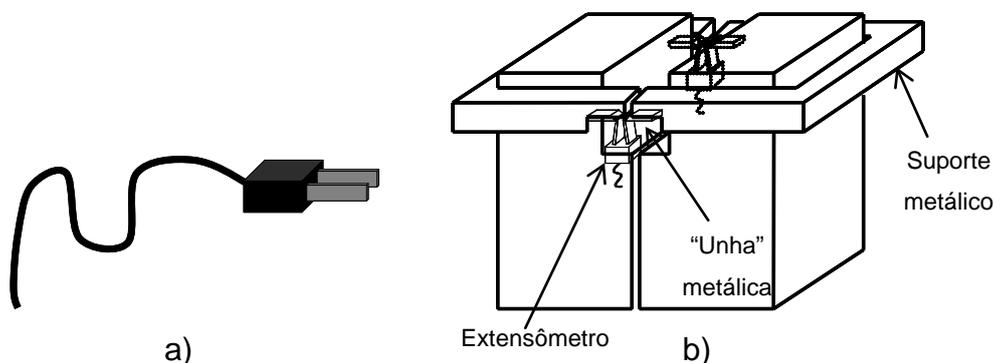


Figura 5.6: a) Desenho do extensômetro do tipo CMOD. b) Extensômetro fixado ao suporte por “unhas” metálicas como presilhas.

Um segundo tipo de suporte metálico para o apoio dos extensômetros também foi testado e utilizado na presente tese, como resultado de um aprimoramento do suporte mostrado na Figura 5.6b). Maiores detalhes encontram-se no Apêndice A, juntamente com outros aprimoramentos de projeto do molde. No Apêndice B, é reportado, brevemente, o procedimento de validação quanto a utilização de 2 CMODs. Esse procedimento foi necessário porque as medições de energia de fratura no Grupo de Engenharia de

Microestrutura de Materiais (GEMM) era realizado com apenas 1 extensômetro, até da realização desta tese.

A partir da média do deslocamento lateral detectados por ambos os extensômetros, obtém-se os valores do eixo “x” da curva carga vs. deslocamento. Os valores do eixo “y” do gráfico que correspondem à força horizontal são obtidos utilizando-se a equação a seguir:

$$F_H = \frac{F_M}{2 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (5.1)$$

A Equação 5.1 é uma simplificação da Equação 4.8, subseção 4.3.1, fazendo-se $\omega = 90 - \theta/2$. Com isto, a face de cada apoio será paralela à face correspondente da cunha (já mostrado na Figura 4.6). No presente trabalho, o valor de α (o ângulo da cunha) foi igual a 10° . Isso resulta na relação:

$$F_H = 5,175 \cdot F_M \quad (5.2)$$

Cada ensaio de energia de fratura foi interrompido após a carga ter atingido o valor de 10% da carga máxima. O cálculo do trabalho de fratura foi realizado utilizando-se o software Microsoft Origin, versão 8.0, para a medida da área sob a curva carga-deslocamento. A área projetada de fratura foi medida utilizando-se um paquímetro Mitutoyo de precisão 0,05mm, obtida após a completa fratura do corpo de prova.

A integral da área do gráfico de força horizontal x abertura de CMOD foi determinada considerando-se a média do trabalho de fratura efetuado por cada metade do corpo. Por isso, cada valor de deslocamento detectado por ambos os CMODs foi dividido por 2.

5.3 Ensaios de choque térmico

Para se alcançarem os objetivos propostos pela presente tese, os ensaios de choque térmico foram planejados em etapas específicas. Em cada uma delas, caracterizaram-se o módulo de Young e o módulo de ruptura, determinando-se, inclusive, o percentual retido de cada uma dessas propriedades (E-retido e MOR-retido, respectivamente). A descrição sobre a quantidade de amostras utilizada em cada uma dessas caracterizações encontra-se nas subseções 5.3.1 e 5.3.2.

A seguir, seguem os tipos de avaliação realizados:

- O efeito da severidade do choque térmico: para isto, os concretos da série Andreasen $q=0,26$ foram ensaiados sob o ΔT de 400°C , 800°C e 975°C em água, efetuando-se apenas 1 ciclo térmico. O formato dos corpos de prova utilizados foram barras prismáticas de $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$.
- A comparação do dano por choque térmico sofrido pelos concretos pertencentes a diferentes séries de Andreasen ($q=0,26$ versus $q=0,31$): os concretos pertencentes a ambas as séries foram submetidos ao choque térmico com $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ em água. Foram verificados, também, a resposta do material para 1 e 11 ciclos térmicos. Os corpos de prova utilizados são de mesma geometria daqueles do item (1).
- O efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico: ambas as séries de concretos $q=0,26$ e $q=0,31$ foram moldados em barras prismáticas de dimensões $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$ e $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$. Um único ciclo de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, em água, foi aplicado.

O forno utilizado para o aquecimento das amostras foi um EDG, modelo 3000, (controlador EDG 3P-S) (Figura 5.7). Nos ensaios com corpos de prova prismáticos de $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$, para cada diferente formulação, a barras

foram inseridas duas a duas no interior do forno em temperatura constante. Isto foi feito com o auxílio de uma pinça metálica de aço inox, de modo que os materiais fossem aquecidos bruscamente. Após o tempo de 25 minutos para atingir o equilíbrio térmico, os corpos foram retirados do forno e mergulhados rapidamente em água corrente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Portanto, é um choque térmico de duas fases, compreendendo um choque térmico de aquecimento seguido de outro de resfriamento.



Figura 5.7: Forno para aquecimento de amostras para ensaio de choque térmico em água. Foto extraída do trabalho de Cintra [52].

As barras de dimensões $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 150\text{mm}$ são amplamente utilizadas na área do conhecimento de materiais cerâmicos refratários e, por isso, foram escolhidas para a presente tese. As barras de $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ são recomendações da norma alemã DIN 196-1 [53], a qual está relacionada a ensaios mecânicos para materiais cimentícios. Essas dimensões foram consideradas interessantes para a presente tese, pois a razão área da secção transversal da barra pelo seu volume não é alterada drasticamente em relação à barra menor. Como a secção dos corpos é quadrada, a razão para a barra menor é de $1/150$ (0,067), sendo $1/160$ (0,063) para a barra maior.

Para se efetuar o choque térmico dessas barras maiores, o tempo de espera no interior do forno foi prolongado para 1 hora, de modo a se garantir a completa homogeneização da temperatura.

5.3.1 Caracterização do módulo de Young, E

Antes e após o ciclo de choque térmico de cada formulação e cada tipo de barra, efetuou-se uma medida do módulo de Young. Para se avaliar a resistência ao dano por choque térmico, obteve-se o valor percentual retido do módulo de Young conforme a equação abaixo:

$$E(\%) = \frac{E_{CT}}{E}, \quad (5.3)$$

em que $E(\%)$ é o percentual retido de E ; E_{CT} é o módulo de Young do corpo após o choque térmico. O desvio padrão foi determinado considerando-se a variação dos resultados após a aplicação da Equação 5.3. Para isso, utilizou-se a função “desvpad” disponível em planilha eletrônica do Microsoft Excel 2003.

A medida do módulo de Young foi realizada utilizando-se o equipamento “Sonelastic” [54], da marca ATCP (Figura 5.8), o qual funciona baseado no método de excitação por impulso. O equipamento atende às normas de medida exigidas pela ASTM-1875 [55].

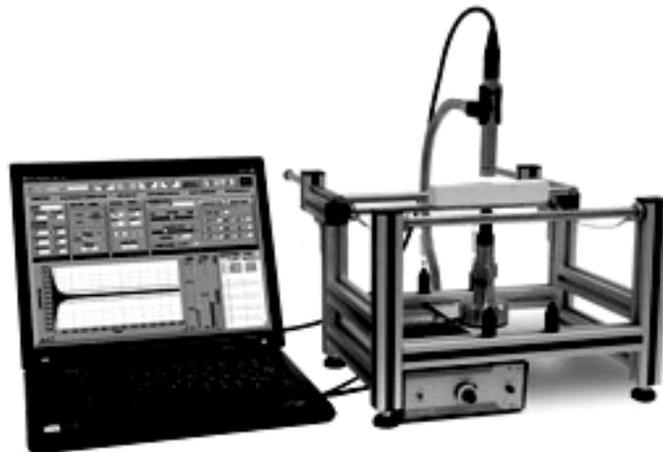


Figura 5.8: Equipamento de medida de módulos elásticos “Sonelastic”, pelo método de excitação por impulso, da marca ATCP[54].

Resumidamente, o equipamento opera do seguinte modo: tem-se a amostra na forma de barra prismática apoiada transversalmente sobre dois fios metálicos estendidos. A intersecção entre a amostra e os fios se dá a 0,224L

das extremidades da barra, sendo L o comprimento dessa barra. Com o corpo de prova posicionado corretamente, um atuador magneto-mecânico transfere um impulso para a amostra que, por vibração, gera um sinal sonoro. Este sinal é capturado por um microfone posicionado acima do corpo. A Figura 5.9 ilustra um esquema que representa o caso.

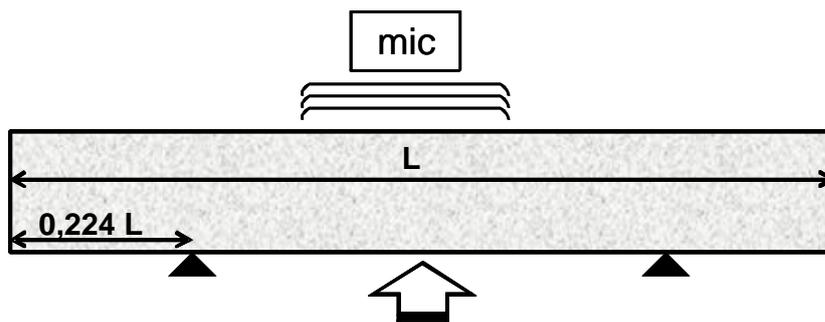


Figura 5.9: Esquema de montagem do corpo de prova no equipamento Sonelastic. A seta branca representa o impulso causado pelo atuador magneto-mecânico. Os pequenos triângulos pretos representam as posições de apoio da amostra. O termo “mic” é a abreviação de microfone.

A partir do sinal sonoro, podem ser determinadas as frequências fundamentais de ressonância do corpo que, por sua vez, são utilizadas na equação de Piquet [55] para a obtenção do módulo de Young. Uma grande vantagem na utilização dessa técnica para a determinação de E é o fato deste ensaio ser de caráter não destrutivo, o que permite maior precisão na caracterização do dano por choque térmico. Além disso, torna-se possível a realização de medidas subsequentes.

Em todos os ensaios de caracterização do módulo de Young, envolvendo as barras prismáticas de $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 150\text{mm}$, foram utilizados 5 corpos de prova. Para os ensaios com as barras prismáticas de $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 150\text{mm}$, foram utilizados 3 corpos de prova.

5.3.2 Ensaio de módulo de ruptura (MOR)

O ensaio de módulo de ruptura [56] determina a resistência mecânica dos materiais cerâmicos permitindo-se avaliar, quantitativamente, qual o efeito dos defeitos na superfície do corpo. A equação abaixo permite o cálculo do módulo de ruptura, com o fator de correção incluso no caso em que a fratura ocorra uma distância y do ponto médio de L :

$$\sigma_t = 3 \left[\frac{P_{\max}}{bW^2} \right] \left(\frac{L}{2} - y \right), \quad (5.3)$$

em que P_{\max} é o carregamento máximo sofrido pelo corpo de prova; b é largura do corpo de prova; W é a largura e L é a distância entre os dois apoios.

A Figura 5.10 ilustra o arranjo experimental simplificado do ensaio. O corpo de prova em formato de barra prismática é apoiado sobre dois roletes fixas, ao longo de sua largura, para que uma carga seja aplicada sob taxa constante por um terceiro rolete na face oposta a dos apoios.

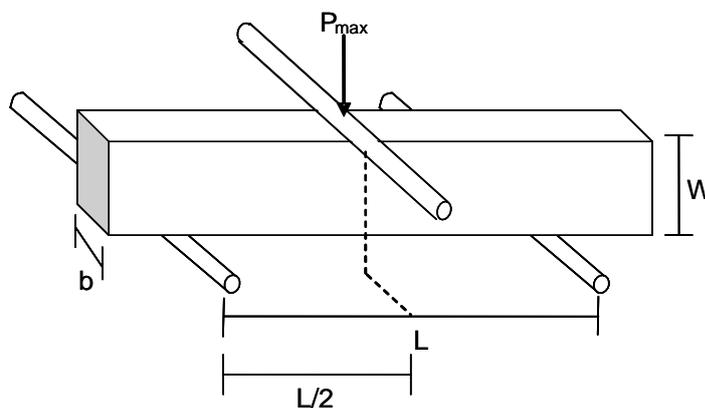


Figura 5.10: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos [56].

A máquina de ensaios universais MTS modelo 810 possui todos os acessórios que são necessários para a realização dos ensaios de MOR, conforme o esquema da Figura 5.10.

Para a investigação do efeito das dimensões no módulo de ruptura, destaca-se que a aplicação de taxas de tensão foram semelhantes entre os corpos de prova de dimensões 40mmx40mmx160mm e 25mmx25mmx150mm (9 MPa/min), conforme é recomendado pela norma da ASTM C133-94 [56].

O desvio padrão da média do MOR de um material foi determinado utilizando-se a função “desvpad” da planilha eletrônica do Microsoft Excel 2003. Já no caso do módulo de ruptura retido (MOR-retido) ou, o valor percentual retido do MOR após a aplicação do choque térmico), calculou-se a incerteza padrão. Para isso, utilizou-se a equação abaixo [57]:

$$\bar{M} = \sqrt{\left(\frac{\delta M}{\delta a_1}\right)^2 (\sigma_{a_1})^2 + \left(\frac{\delta M}{\delta a_2}\right)^2 (\sigma_{a_2})^2 + \left(\frac{\delta M}{\delta a_3}\right)^2 (\sigma_{a_3})^2 \dots} \quad (5.4)$$

em que \bar{M} é a incerteza padrão de uma dada grandeza M; $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3 \dots$ são os valores médios de diferentes grandezas, e $\sigma_{a_1}, \sigma_{a_2}, \sigma_{a_3} \dots$ são os desvios padrões relacionados as diferentes grandezas. No caso, M é resultado de um determinado cômputo envolvendo $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3 \dots$ etc.

No caso dos ensaios de MOR, alguns problemas de ordem experimental, ocorridos ao longo da tese, não permitiram uma amostragem igual àquela realizada para a medição do módulo de Young. As principais dificuldades estão relacionadas a perdas ao longo do processamento dos corpos. Sendo assim, a amostragem adotada foi a seguinte:

- Para as barras de 25mmx25mmx150mm:
 - MOR dos concretos sem choque térmico (após sinterizado): 5 barras.
 - MOR dos concretos após choque térmico de $\Delta T=975^\circ\text{C}$: 5 barras.
 - MOR dos concretos após choque térmico de $\Delta T=800^\circ\text{C}$: 3 barras.
 - MOR dos concretos após choque térmico de $\Delta T=400^\circ\text{C}$: 3 barras.
 - MOR dos concretos após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^\circ\text{C}$: 5 barras.

- Para as barras de 40mmx40mmx160mm:
 - MOR dos concretos após choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$: 3 barras.

Buscando-se contornar os possíveis problemas relacionadas a representatividade dos resultados, foi considerada, na presente tese, a aplicação de métodos estatísticos paramétricos. O intuito foi verificar se a comparação entre dois ou mais valores médios de uma determinada grandeza apresentaram diferença estatística significativa. Maiores detalhes sobre a metodologia seguida encontram-se na seção 5.9.

5.4 Caracterizações microestruturais

Para se efetuar as caracterizações microestruturais, foram utilizadas técnicas de microscopia diversas. Estas se encontram listadas a seguir, juntamente com os detalhes experimentais.

- **Estereomicroscopia:** Para que se pudessem verificar se os agregados eutéticos foram fraturados transgranularmente em quantidades suficientes em comparação aos agregados de alumina eletrofundida branca, a técnica de observação estereomicroscópica foi utilizada. O equipamento é um estereomicroscópio da Zeiss, Stemi 2000C. Uma grade com células de 2mmx2mm foi impressa em uma transparência para retroprojeter (esquema na Figura 5.11) para que se pudesse distinguir com precisão o tamanho dos agregados. A área de fratura analisada refere-se ao do corpo de prova após o ensaio de energia de fratura pelo método da cunha.
- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** Foram realizadas análises da superfície polida dos agregados sem tratamento térmico, conjunto agregado + matriz polido (após sinterização) e fractografia de agregados e matriz (após sinterizado). O microscópio utilizado foi da marca LEICA,

modelo LEO440i e o EDS da “Oxford Link ISIS”. A superfície das amostras foi recoberta com ouro.

- **Microscopia óptica:** Similarmente às análises por MEV, foram analisados os agregados polidos, antes e após serem incorporados nos concretos (sinterizados). Para a obtenção das imagens, utilizou-se uma câmera Nikon D100 acoplada a um microscópio Reichert & Jung, modelo Polyvar 2. Foi utilizado um filtro verde.

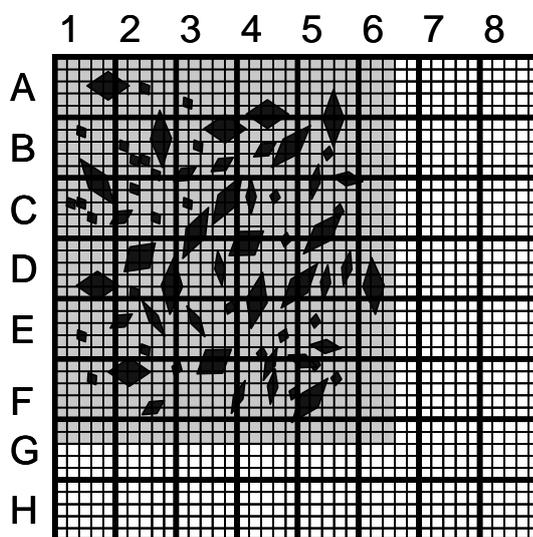


Figura 5.11: Esquema de grade impressa em transparência para retroprojeter para a distinção de tamanho de agregados acima ou abaixo de 2,0mm de diâmetro.

- **Macrofotografia:** A observação de trincas nas barras submetidas ao choque térmico foram fotografadas utilizando-se uma câmera Fujifilm FinePix F100fd. As amostras foram recobertas com uma solução de fucsina ortodôntica, de modo a se revelar as trincas por penetração do corante.

5.5 Teste de imersão para medida de porosidade e densidade aparente

Para a obtenção da porosidade aparente e da densidade aparente dos corpos de prova, adotou-se o teste de imersão, com base nos princípios de

Arquimedes. Foi seguida a norma ASTM C830-88 [58], a qual recomenda que os corpos de prova sejam submersos na água (ou em outro fluido de densidade conhecida) e mantidos em câmara de vácuo. No caso, utilizou-se água como meio de imersão.

Neste ensaio, cinco fragmentos dos corpos de prova para MOR (pós-sinterizados) foram amostrados para cada tipo de material. Pelas equações mostradas a seguir foi efetuado o cálculo da porosidade aparente e da densidade aparente:

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100, \quad (5.5)$$

$$D_{ap} = \frac{P_s}{P_u - P_i}, \quad (5.6)$$

em que P_{ap} é a porosidade aparente (dado em %); P_u é o peso úmido (dado em g); P_i é o peso imerso (dado em g); P_s é o peso seco (dado em g); D_{ap} é a densidade aparente (dado em g/cm^3)

Antes dos ensaios, todos os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas.

5.6 Ensaio de dilatométria

O ensaio de dilatométria foi realizado utilizando-se o equipamento NETZSCH, modelo 421, conforme a norma ASTM 832-89 [59]. Um corpo de prova previamente sinterizado é submetido ao aquecimento e sua deformação é medida em função do tempo e da temperatura ao longo do ensaio.

O corpo de prova para o teste possui formato cilíndrico, cujo diâmetro externo é igual a 50mm, e contém um furo passante, longitudinal, cujo diâmetro interno é igual a 10mm. A altura do cilindro é igual a 50mm. Nas faces paralelas da amostra, são utilizados espaçadores de alumina densa (o espaçador inferior também possui um furo passante para a entrada do tubo de

referência do extensômetro). Um esquema dessa montagem é ilustrado pela Figura 5.12.

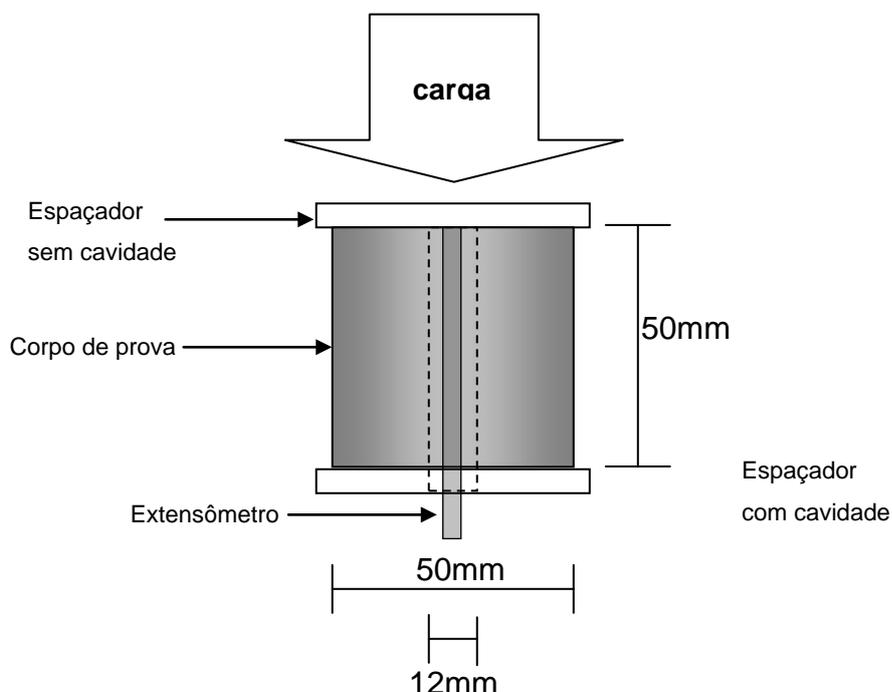


Figura 5.12: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de dilatométrica. Esta figura foi extraída do trabalho de Miyaji [60].

O espaçador inferior (aquele que possui a cavidade passante) apoia-se a uma base fixa no equipamento, sendo o espaçador superior aquele que recebe uma carga compressiva constante. No presente trabalho, o valor da tensão de compressão na amostra, para o ensaio de dilatométrica, é relativamente baixo, igual a 0,02 MPa.

Um computador conectado ao equipamento realizou a coleta dos dados de deformação linear (%), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e tempo de ensaio (s) os quais podem ser exibidos em gráfico e em tempo real pelo sistema computacional. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1450°C .

5.6.1 Ensaio de dilatometria complementar

Devido ao equipamento NETZSCH 421 não oferecer a possibilidade de acompanhamento da curva de deformação no resfriamento, ensaios de dilatometria complementares foram realizados no equipamento “Orton Automatic Recording Dilatometer”. Uma desvantagem em se realizar análises nesse equipamento é o fato da dimensão da amostra ser muito pequena (1cmx1cmx2,54cm). Por isso, o resultado pode não ser representativo para a amostra como um todo, porém, pode indicar possíveis transformações volumétricas da amostra na etapa de resfriamento.

O intuito em se registrar a curva de deformação no resfriamento dos concretos contendo agregados eutéticos é verificar se ocorre a transformação martensítica da fase de zircônia contida nesses agregados.

A temperatura máxima de ensaio, neste caso, foi de 1250°C (suficiente para as necessidades experimentais) e a taxa de aquecimento e resfriamento foram ambas de 2,5°C/min.

5.7 Análise por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram efetuadas nos agregados eutéticos nas condições antes e após a sinterização nos concretos, com o objetivo de se verificar transformações de fases, principalmente, em relação à fase de zircônia.

Numa primeira fase na realização dessa tese, o Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) não possuía seu próprio difratômetro de raios X. Por isso, a tese contou com a utilização de dois difratômetros de raios X de marcas distintas.

Os agregados na condição “recebido do fabricante”, ou seja, não sinterizado no concreto, foi analisada em um difrator da marca Rigaku, Rotaflex, modelo RU-200B, utilizando radiação do cobre, com filtro de níquel e ângulo de varredura 2θ variando entre 10 e 75 graus. Já numa fase posterior, em que o GEMM adquiriu o seu difratômetro de raios X, as análises dos

agregados pós-sinterizados nos concretos foram realizadas em uma máquina da marca Brucker, modelo D8 FOCUS, utilizando radiação do cobre, com filtro de níquel e ângulo de varredura 2θ variando entre 10 e 75 graus.

5.8 Metodologia para a determinação de R''' e L_{CH}

O valor de R''' foi determinado utilizando-se a Equação a seguir:

$$R''' = \frac{\gamma_{WOF} \cdot E}{\sigma_t^2}. \quad (5.7)$$

Comparado à Equação 4.1, seção 4.1, verifica-se que houve a exclusão do termo $(1-\nu)$ e a substituição do termo γ_{EFF} por γ_{WOF} . Alguns anos depois da publicação da sua teoria unificada do choque térmico, Hasselman [61] publicou um trabalho o qual contém diversas figuras de mérito, incluindo a Equação 5.7 que, também, pode ser aplicada na investigação da resistência ao dano por choque térmico, nos casos em que se estudam os efeitos de propagação de trinca.

Na área do conhecimento de cerâmicas refratárias, a Equação 5.7 foi aplicada por Rodrigues & Pandolfelli [62] e por Harmuth [8]. Sendo assim, na presente tese, procurou-se igualmente seguir essa forma. Para se determinar o erro padrão associado a R''' , utilizou-se a Equação 5.4, da subseção 5.3.2.

Assim como visto na subseção 4.4.3, o termo G_F é a energia específica de fratura que, de acordo com Harmuth & Tschegg [25], $G_F=2 \cdot \gamma_{WOF}$. Por isso, para o cálculo de L_{CH} (e o desvio padrão associado), bastou a multiplicação de R''' por dois (ver Equações 4.12 e 5.7).

5.9 Testes estatísticos

Para a comparação de dados numéricos paramétricos (médias, desvios padrões), obtidos com a caracterização dos concretos, foi aplicado o teste de análise de variância (ANOVA) de uma via (em inglês, “one-way-ANOVA”) o

qual é próprio para a avaliação de dois ou mais conjuntos de dados independentes [63]. Este teste foi utilizado, essencialmente, para se comparar dois ou mais valores médios, cada um pertencente a um conjunto de dados independentes, confirmando se são iguais ou não sob o ponto de vista estatístico.

Nos casos em que se compararam os efeitos de uma variável em dois ou mais grupos de dados, compostos por dois ou mais conjuntos de dados (todos independentes), aplicou-se o teste de análise de variância de duas vias (em inglês, “two-way-ANOVA”).

Tanto os testes de ANOVA de uma via como de duas vias geram um índice, o qual é chamado de índice de significância estatística, p (ou valor- p), que serve para se rejeitar ou não uma hipótese nula. Na presente tese, a hipótese nula no teste de ANOVA de uma via significa que duas ou mais médias são estatisticamente iguais. No caso da ANOVA de duas vias, a hipótese nula representa que uma variável em questão não está influenciando no resultado médio entre os conjuntos de dados de um grupo, quando comparado a outros grupos. Com isso, rejeitou-se a hipótese nula para quaisquer valores de p menores que 0,050 (hipótese nula rejeitada para $p < 0,050$).

No teste de ANOVA de duas vias, também, é possível que seja determinado se o efeito de uma variável nos conjuntos de dados depende das características do próprio conjunto de dados no grupo. Para compreender melhor este conceito, poderíamos supor o seguinte caso: um grupo formado por dois conjuntos amostrais A e A' são submetidos a um tratamento (variável); outro grupo formado por dois conjuntos amostrais B e B' recebe o mesmo tratamento. O teste de ANOVA de duas vias determina se existe diferença estatística entre A com A' , levando-se em conta as diferenças de B com B' . Porém, pergunta-se: estaria a resposta do tratamento (variável) dependendo das características inerentes dos grupos A/A' e B/B' ? A hipótese nula, nesse caso, equivale a um valor de p maior que 0,05. Isto corresponde a situação de que não há interação, ou seja, a diferença estatística entre A e A' não tem relação com aquela observada entre B e B' .

Um artifício de replicação de dados foi utilizado para se aumentar o número de dados nos grupos amostrais, já que o presente trabalho, em sua grande parte, analisou e comparou valores (números) determinados pelo cômputo de medidas experimentais. Um exemplo disso é mostrado no diagrama na Figura 5.13, em que observa a replicação de dados para se ter uma distribuição de valores de R''' . Sabendo-se que R''' é calculado pelo produto da energia de fratura pelo módulo de Young, dividido pelo quadrado do módulo de ruptura, a replicação se baseou em repetir o mesmo processo ilustrado para γ_{WOF1} em γ_{WOF2} , γ_{WOF3} e γ_{WOF4} . Para esse exemplo específico, obtém-se um grupo de dados contendo 100 valores de R''' (100 amostras de R''').

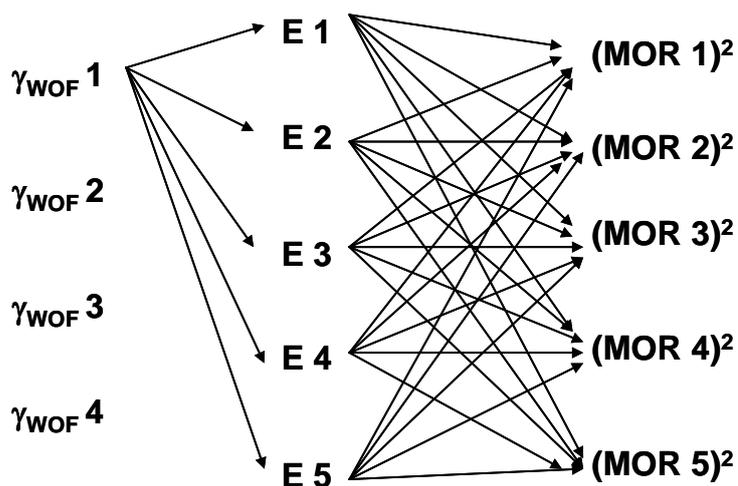


Figura 5.13: Replicação de dados para se obter uma distribuição de valores de R''' para um determinado material. As setas entre γ_{WOF} e E representam multiplicação (produto). As setas entre E e MOR^2 representam divisão.

Acredita-se que a replicação de dados é um método válido para se efetuar as análises estatísticas na presente tese, pois a média e o desvio padrão dos dados replicados resultaram em valores muito próximos dos verdadeiros, inclusive os desvios padrões. Os principais resultados de MOR-retido e R''' obtidos nas replicações encontram-se no Apêndice C, juntamente com os valores originais para comparação.

No presente trabalho, alguns critérios para o uso do teste de ANOVA não puderam ser plenamente respeitados, como é o exemplo do número igual de dados em um conjunto amostral. Porém, isto não significa que os testes são incorretos, porém, imprecisos em certo grau. Em contrapartida, todos os conjuntos de dados demonstraram concordância acima de 80% no teste de normalidade. A normalidade é, talvez, o critério mais importante que deve ser respeitado nestas análises. Isto porque os valores médios, associados a desvios padrões, representam, com fidelidade, um determinado conjunto de dados ou, sob outro ponto de vista, uma propriedade medida (caracterizada).

Todos os testes estatísticos foram efetuados utilizando-se um programa computacional gratuito, disponível na internet, chamado PAST [64]. Esse software, embora tenha sido projetado para assuntos relacionados a paleontologia, permite a utilização de suas ferramentas estatísticas para outras áreas do conhecimento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Confiabilidade das formulações obtidas

De acordo com a Figura 6.1, as porosidades dos concretos, para um mesmo q , apresentaram uma variação muito pequena. O concreto que apresentou uma porosidade um pouco mais acentuada pertence ao tipo Z2, apresentando valores de 2 a 3% maior que os demais. Acredita-se que este efeito esteja relacionado à transformação da zircônia no interior dos agregados eutéticos de alumina zircônia durante o tratamento térmico dos concretos. Isto será abordado na subseção 6.5.2.

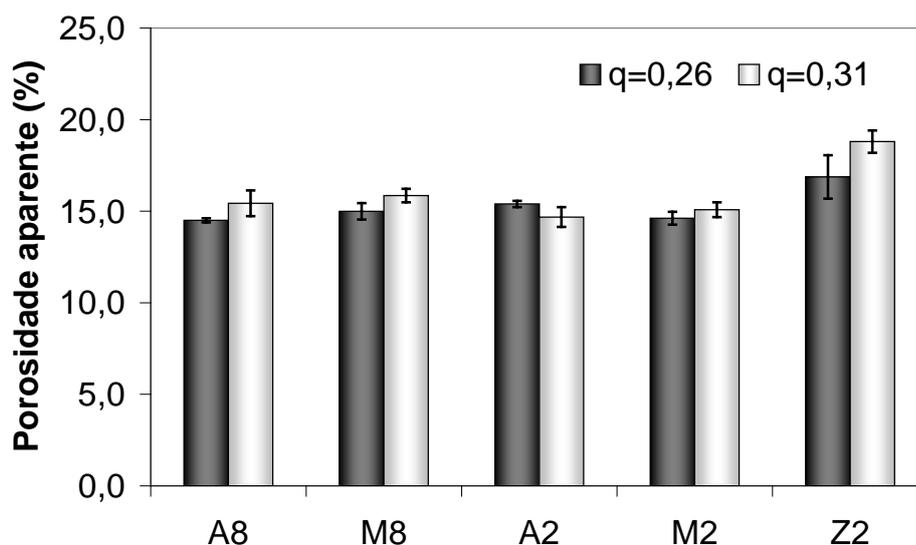


Figura 6.1: Comparação entre as porosidades aparentes dos concretos Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.

Estes níveis de porosidade, para concretos de um mesmo q , são um bom indicativo de que o empacotamento das partículas, durante na moldagem dos corpos de prova, está ocorrendo de maneira semelhante. Desse modo, acredita-se que os corpos de prova produzidos são comparáveis entre si para as investigações propostas nesta tese.

6.2 A relação entre energia de fratura e o dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,26$

O objetivo desta seção é compreender o papel exercido pela energia de fratura dos concretos contendo agregados eutéticos na resistência ao dano por choque térmico, comparando-se, também, a resistência ao dano por choque térmico experimental com o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico de Hasselman.

Na Figura 6.2 encontram-se os resultados referentes a energia de fratura de todos dos concretos da série Andreasen $q=0,26$. Nota-se, claramente, que os concretos contendo agregados eutéticos apresentam energias de fratura superiores em relação àquelas dos materiais de referência q26A8 e q26A2.

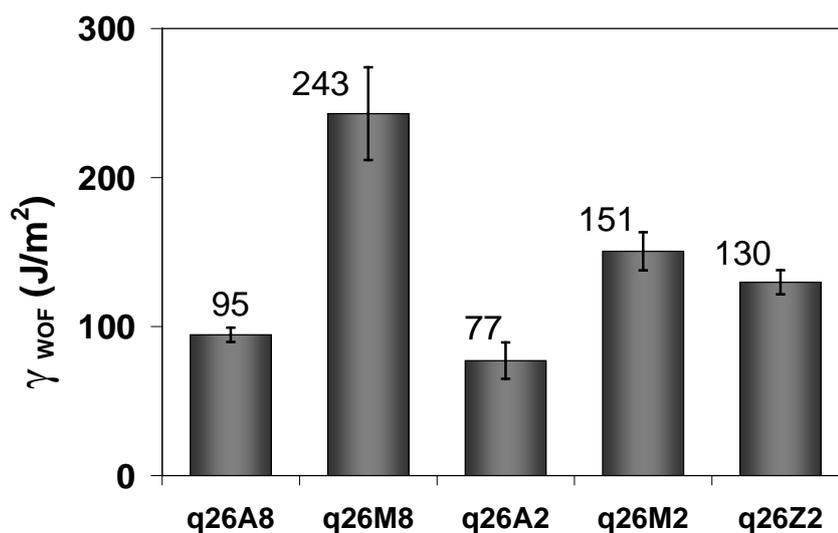


Figura 6.2: Energia de fratura dos concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos em comparação com os concretos de referência, todos pertencentes à série Andreasen $q=0,26$.

Uma expectativa decorrente desse resultado seria que os concretos contendo agregados eutéticos tivessem melhores resistências ao dano por choque térmico em relação aos concretos de referência. Os resultados de resistência ao dano por choque térmico experimentais são apresentados em seguida.

Na Figura 6.3, os gráficos de barra representam os valores do módulo de Young retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$, após a aplicação de choque térmico para os três valores de ΔT escolhidos (400°C , 800°C , 975°C). Um resultado coerente, nessa figura, é o aumento do dano por choque térmico para um mesmo material, à medida que se eleva o ΔT de choque térmico. O aumento da severidade do choque térmico tende a elevar a energia elástica armazenada no corpo, o que causaria maiores tensões e, por consequência, maiores danos.

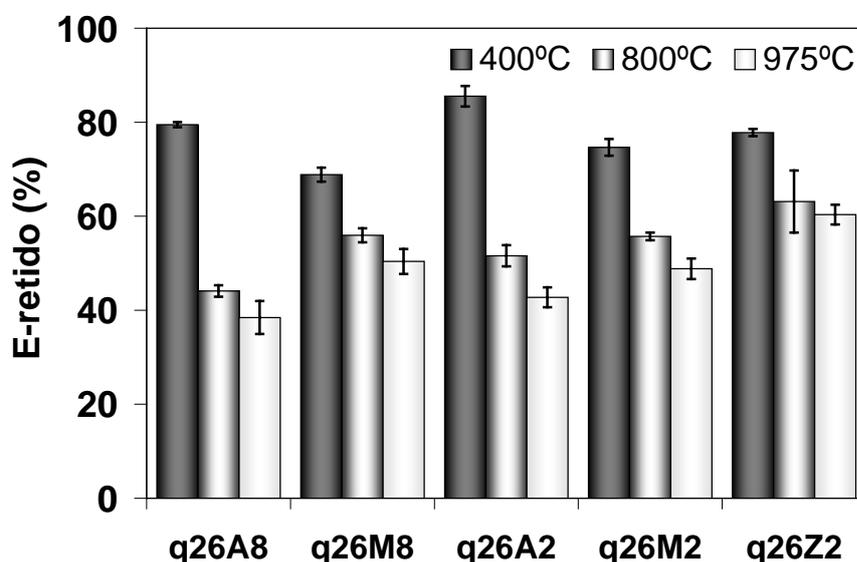


Figura 6.3: Módulo de Young retido (E-retido) para diferentes valores de ΔT de choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

Comparados aos concretos de referência, observa-se, na Figura 6.3, que os materiais contendo agregados eutéticos (aqueles de maior energia de fratura) resultaram em valores de E-retido mais elevados, após sofrerem choques térmicos de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$.

Pode-se ver que a relação de desempenho do E-retido entre os materiais é distinta para a situação de $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$ do que aquelas de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$. Para $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, os concretos de referência apresentaram maiores resistências ao dano por choque térmico. Para se compreender melhor o motivo que ocasionou esse fato, é necessário, também, se analisar a

resistência ao dano por choque térmico pelo módulo de ruptura retido (MOR-retido). Isto é mostrado na Figura 6.4.

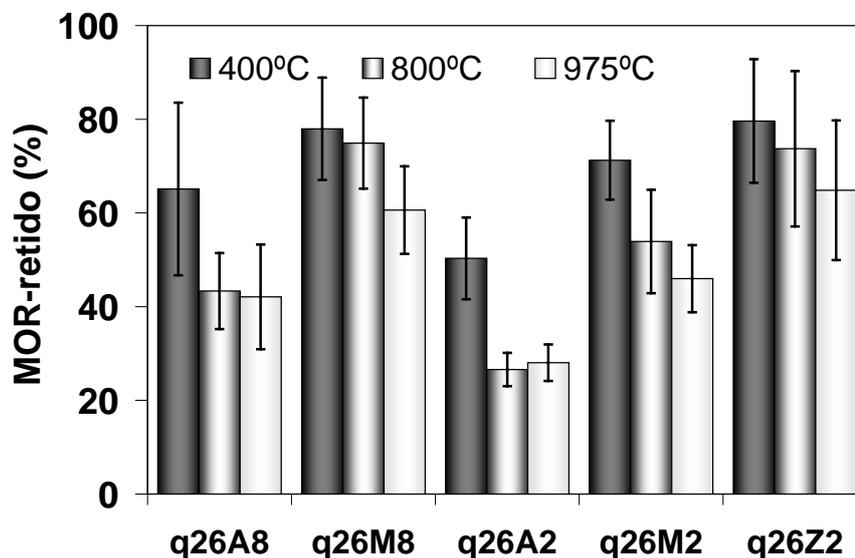


Figura 6.4: Módulo de ruptura retido para diferentes valores de ΔT de choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

Pela observação do MOR-retido dos concretos, também ficou evidente que o dano por choque térmico aumenta com a severidade do mesmo. Neste caso, todos os concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos apresentaram maiores valores de MOR-retido do que seus concretos de referência para quaisquer ΔT de choque térmico. Mais ainda, o dano aos concretos contendo agregados eutéticos parece aumentar gradativamente com o ΔT de choque térmico. Nos concretos de referência, já se observa uma queda brusca no MOR-retido entre $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$ a $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

É difícil se determinar, na Figura 6.4, qual material é o mais resistente ao dano por choque térmico, pois o MOR-retido de q26M8 e o de q26Z2 são muito próximos, e as barras de erro se sobrepõem significativamente. De fato, não houve diferença estatística entre q26M8 e q26Z2 para quaisquer ΔT de choque térmico (teste de ANOVA de uma via: $p=0,645$ para $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$; $p=0,617$ para $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$; $p=0,179$ para $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$).

Comparando-se a Figura 6.4 a Figura 6.3, observa-se que os valores de E-retido de q26A2 e q26A8 são maiores que o dos demais, após o choque térmico de $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$. Porém, estes possuem os menores valores de MOR-retido e, portanto, não existe proporcionalidade entre E-retido e MOR-retido para esse específico ΔT . A explicação para o fato estaria relacionado aos seguintes aspectos. Sabe-se que módulo de Young, E, é uma propriedade sensível à concentração de defeitos no material [65]. Já o módulo de ruptura, MOR, é sensível ao maior defeito na superfície. Desse modo, se q26A2 e q26A8 apresentaram menor MOR-retido e maior E-retido, poucas trincas podem estar surgindo, porém, estas são longas. Isto é confirmado na subseção 6.7.1 “Caracterização por macrofotografia dos concretos”.

Outra observação a ser feita é a de que o E-retido de q26A2 é maior que q26A8 em qualquer ΔT de choque térmico. Porém, esta relação se inverte no MOR-retido, em que $q26A8 > q26A2$, o que faz mais sentido em relação ao resultado de energia de fratura, no qual q26A2 também é menor que q26A8. De fato, o valor de energia de fratura representa a dificuldade que um defeito (trinca) tem para se propagar e não a ocorrência de nucleação e/ou propagação de vários defeitos.

Continuando-se a análise da relação entre energia de fratura com a resistência ao dano por choque térmico, determinou-se o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico, R''' , proposto por Hasselman [5]. Os resultados encontram-se no gráfico da Figura 6.5.

Se os valores de R''' dos materiais são comparados entre si, nota-se que a relação não é a mesma do que a encontrada para o MOR-retido e/ou E-retido. Por exemplo, o valor de R''' de q26A8 é mais elevado que o de q26Z2 (confirmado pelo teste de ANOVA de uma via, $p=0,028$), sendo que foi constatado, claramente, que os materiais de referência são muito menos resistentes ao dano por choque térmico do que qualquer um dos concretos contendo agregados eutéticos. Outra incoerência é o fato do R''' de q26M8 ser muito elevado, sendo que isto não se confirma no valor de E-retido e MOR-retido.

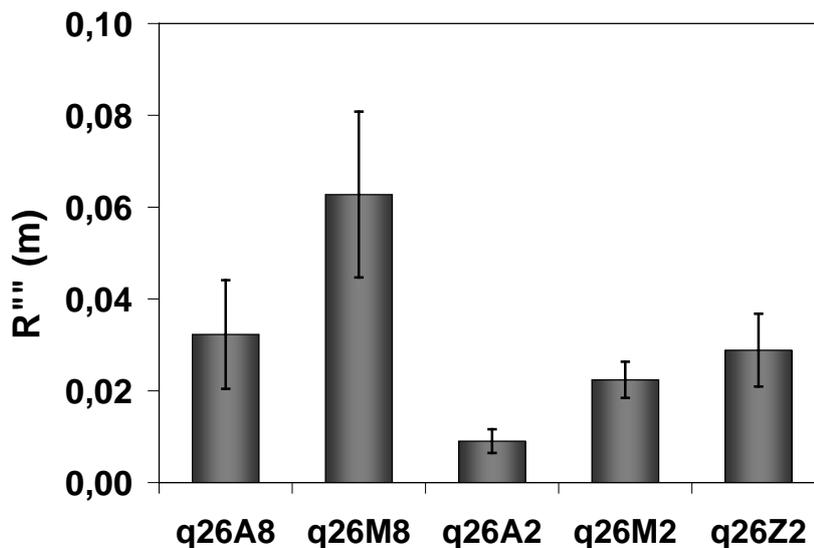


Figura 6.5: Parâmetro R''' de Hasselman calculado para os concretos da série Andreasen $q=0,26$

Por outro lado, se apenas forem considerados os concretos com semelhança no projeto de formulações quanto ao tamanho máximo de agregado, na Figura 6.4, há boa correlação entre resistência ao dano por choque térmico experimental (E-retido e MOR-retido) e R''' . O q26Z2 é o mais resistente entre todos os concretos de tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm e, o q26M8 é superior a q26A8.

O motivo da divergência na comparação geral de R''' com a resistência ao dano por choque térmico experimental pode ser compreendido ao se observar a Figura 6.6, em que os valores de energia de fratura são comparados à razão E/σ_t^2 .

A Figura 6.6 indica que o concreto de maior razão E/σ_t^2 é o q26A8, sendo que q26M8 apresentou o segundo maior valor (confirmado pelo teste estatístico de ANOVA de uma via, $p=0,041$), sendo ambos inclusive bem próximos. Com isso, percebe-se que γ_{WOF} de q26M8 é o fator de maior “peso” ao seu R''' , diferentemente de q26A8, que é mais influenciado pela razão E/σ_t^2 . O concreto q26Z2 foi aquele que apresentou um balanço entre os dois parâmetros. Embora o seu R''' tenha sido menor que o de q26A8, houve uma resistência ao dano muito superior.

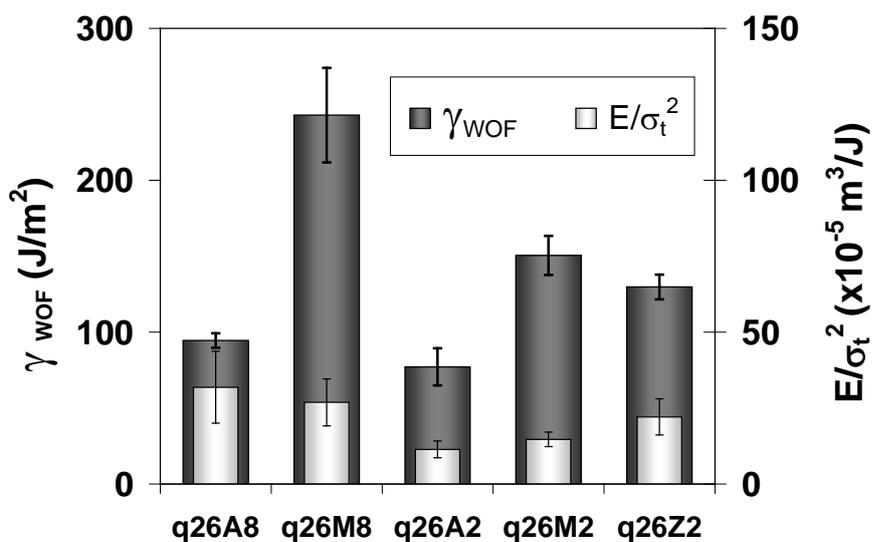


Figura 6.6: Comparação entre o valor de energia de fratura e a razão E/σ_t^2 para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

Talvez, o aspecto mais relevante a se considerar na análise do parâmetro R''' é que, numa comparação de materiais muito distintos, seu valor pode ser aumentado pela manipulação do E/σ_t^2 , de modo que o material, não necessariamente, apresente uma resistência ao dano por choque térmico mais elevada de fato.

Assim, os principais resultados desta seção foram: os concretos contendo agregados eutéticos apresentaram maiores energias de fratura e, de fato, apresentaram melhores resistências ao dano por choque térmico, com exceção do valor de E -retido após o choque térmico de $\Delta T=400^\circ\text{C}$. Verificaram-se, também, relações coerentes com o parâmetro R''' de Hasselman, mas somente se forem comparados os concretos com projetos de formulação semelhantes em termos de tamanho máximo de agregado.

Na próxima subseção, ainda, serão discutidos alguns aspectos relacionados à resistência ao dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,26$. O intuito é se complementar a discussão pela abordagem dos valores de E , MOR e, inclusive, de outras caracterizações complementares que não foram mencionadas até este ponto.

6.2.1 Resultados adicionais quanto as resistência ao dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,26$

De modo a se ter uma melhor organização e clareza do encadeamento dos resultados, a seção anterior apenas abordou as principais evidências de que os agregados eutéticos aumentam a resistência ao dano por choque térmico dos concretos refratários. Não foram mencionados, no entanto, os valores absolutos de E e MOR, e o efeito da aplicação de sucessivos ciclos de choque térmico. Estes resultados serão vistos no presente tópico, de modo a se reafirmar as conclusões parciais obtidas.

Na Tabela 6.1 e Tabela 6.2, encontram-se todos os valores de E e MOR, respectivamente, para todos os concretos da série Andreasen $q=0,26$, nas situações antes e após o choque térmico.

Tabela 6.1: Valores absolutos de E dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ antes e após os choques térmicos ($\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$) e os respectivos valores retidos

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
E_{04} (GPa)	99,7 \pm 3,9	38,9 \pm 8,1	117,1 \pm 3,4	77,9 \pm 1,4	54,4 \pm 2,2
$E_{CT\ 400}$ (GPa)	79,3 \pm 3,6	26,8 \pm 5,4	100,1 \pm 3,3	58,2 \pm 2,4	42,3 \pm 2,0
E_{CT4-R} (%)	79,5 \pm 0,5	68,8 \pm 1,5	85,5 \pm 2,2	74,7 \pm 1,8	77,8 \pm 0,8
E_{08} (GPa)	100,6 \pm 8,2	43,2 \pm 7,7	122,3 \pm 10,8	73,8 \pm 5,4	61,8 \pm 3,5
$E_{CT\ 800}$ (GPa)	44,4 \pm 4,2	24,2 \pm 4,5	63,0 \pm 4,4	42,2 \pm 2,5	38,9 \pm 3,8
E_{CT8-R} (%)	44,1 \pm 1,2	55,9 \pm 1,5	51,6 \pm 2,2	55,7 \pm 0,8	63,1 \pm 6,6
E_{09} (GPa)	98,9 \pm 5,9	40,4 \pm 6,3	121,3 \pm 4,6	76,1 \pm 4,4	60,9 7,0
$E_{CT\ 900}$ (GPa)	37,9 \pm 2,4	20,3 \pm 2,4	51,8 \pm 2,8	37,1 \pm 2,5	36,7 3,8
E_{CT9-R} (%)	38,4 \pm 3,5	50,4 \pm 2,7	42,7 \pm 2,1	48,8 \pm 2,2	60,3 \pm 2,1

Obs: E_{04} , E_{08} e E_{09} representam os valores de módulos de Young sem choque térmico; E_{CT400} , E_{CT800} e E_{CT975} representam os valores dos módulos de Young após o choque térmico de $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$; E_{CT4-R} , E_{CT8-R} , E_{CT9-R} representam os percentuais retidos após o choque térmico nos valores de ΔT citados, respectivamente.

Tabela 6.2: Valores absolutos de MOR dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ antes e após os choques térmicos ($\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$) e os respectivos valores retidos

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
σ_t (MPa)	17,8 ± 3,2	12,7 ± 1,4	32,7 ± 3,7	22,4 ± 1,6	16,7 ± 2,2
$\sigma_{t\text{CT}400}$ (MPa)	11,6 ± 2,5	9,9 ± 0,8	16,5 ± 2,2	16,0 ± 1,5	13,3 ± 1,3
$\sigma_{t\text{CT}4\text{-R}}$ (%)	65,1 ± 18,4	78,0 ± 10,9	50,3 ± 8,7	71,3 ± 8,4	79,6 ± 13,2
$\sigma_{t\text{CT}800}$ (MPa)	7,7 ± 0,4	9,5 ± 0,6	8,7 ± 0,6	12,1 ± 2,3	12,3 ± 2,2
$\sigma_{t\text{CT}8\text{-R}}$ (%)	43,3 ± 8,1	74,9 ± 9,7	26,6 ± 3,6	53,9 ± 11,0	73,7 ± 16,6
$\sigma_{t\text{CT}975^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	7,5 ± 1,5	7,7 ± 0,8	9,2 ± 0,7	10,3 ± 1,4	10,8 ± 2,0
$\sigma_{t\text{CT}9\text{-R}}$ (%)	42,1 ± 11,2	60,6 ± 9,4	28,0 ± 3,9	46,0 ± 7,2	64,9 ± 14,9

Obs: σ_t representa o MOR dos concretos sem choque térmico (pós-sinterizado); $\sigma_{t\text{CT}400}$, $\sigma_{t\text{CT}800}$ e $\sigma_{t\text{CT}975}$ representam os valores de MOR após o choque térmico de $\Delta T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=975^{\circ}\text{C}$; As siglas $\sigma_{t\text{CT}4\text{-R}}$, $\sigma_{t\text{CT}8\text{-R}}$, $\sigma_{t\text{CT}9\text{-R}}$ representam os percentuais retidos após o choque térmico nos valores de ΔT citados, respectivamente.

Em ambas as tabelas, pode-se notar que os concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos apresentaram valores mais baixos de E e MOR na situação “sem choque térmico” do que os valores pertencentes aos concretos de referência. Acredita-se que a causa está relacionada aos defeitos originados durante a sinterização, devido à diferença no coeficiente de expansão linear entre os agregados eutéticos e a matriz do concreto. Este fato pode ser observado na subseção 6.7.1 “Caracterização por microfotografia dos concretos”.

Efetuada o choque térmico, os concretos contendo agregados eutéticos apresentaram maiores valores absolutos de MOR do que as referências, exceto para ΔT de 400°C . Ou seja, nos choques térmicos mais severos, além de um MOR-retido superior, os concretos com agregados eutéticos são superiores em resistência mecânica. Acredita-se que isto se deva, realmente, a um efeito tenacificador desses agregados na microestrutura.

É interessante se observar que o valor de E dos concretos contendo agregados eutéticos, após o choque térmico, continuaram inferiores a aqueles

dos concretos de referência. Esta é uma clara evidência de que, nesses concretos, o módulo de ruptura não tem proporcionalidade com o módulo de Young. Provavelmente, o número (concentração) de defeitos aumenta em proporção maior do que o tamanho do maior defeito, em função da severidade do choque térmico.

Pela aplicação de vários ciclos de choque térmico nos concretos da série Andreasen $q=0,26$, buscou-se confirmar se os agregados eutéticos ainda seriam eficientes neste tipo de solicitação termomecânica. Os resultados de degradação do E e E -retido em função de 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ encontram-se na Figura 6.7 e Figura 6.8, respectivamente. Na Tabela 6.3, o MOR dos concretos após os 11 ciclos térmicos são comparados aos valores com apenas 1 ciclo.

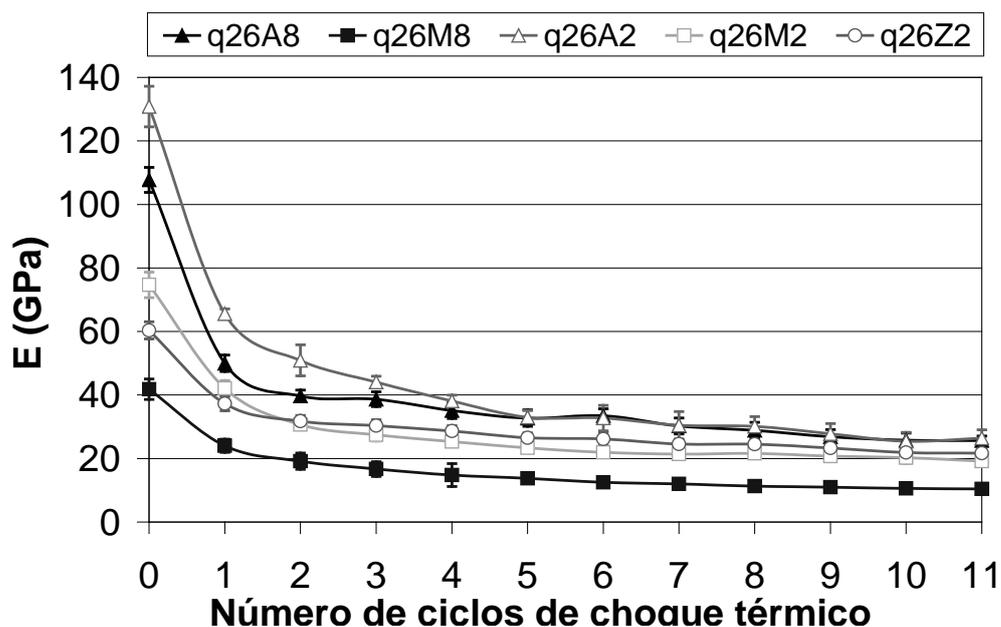


Figura 6.7: Variação do módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

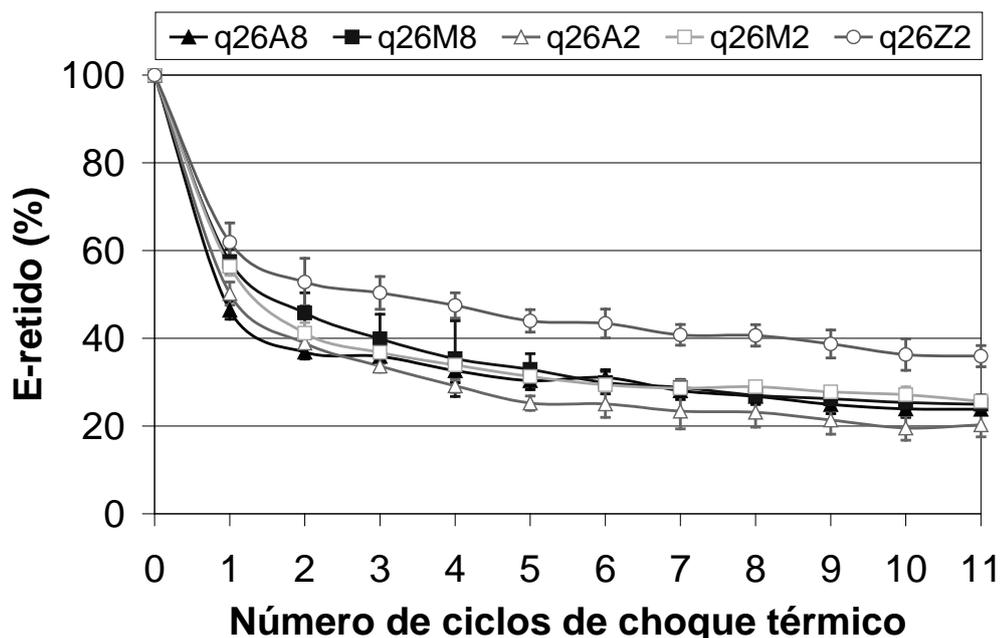


Figura 6.8: Variação do módulo de Young retido (E-retido) em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

Tabela 6.3: MOR dos concretos da série $q=0,26$ sem dano comparado aos valores após 1 e 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
σ_t (MPa)	17,8 ± 3,2	12,7 ± 1,4	32,7 ± 3,7	22,4 ± 1,6	16,7 ± 2,2
$\sigma_{t\text{CT}800}$ (MPa)	7,7 ± 0,4	9,5 ± 0,6	8,7 ± 0,6	12,1 ± 2,3	12,3 ± 2,2
$\sigma_{t\text{CT}8}^{-R}$ (%)	43,3 ± 8,1	74,9 ± 9,7	26,6 ± 3,6	53,9 ± 11,0	73,7 ± 16,6
$\sigma_{t\text{CT}800\text{11c}}$ (MPa)	6,8 ± 0,9	6,7 ± 1,2	6,8 ± 1,1	8,1 ± 1,7	8,3 ± 1,1
$\sigma_{t\text{CT}8\text{11c}}^{-R}$ (%)	38,1 ± 8,7	52,5 ± 11,2	20,8 ± 4,2	36,0 ± 7,8	49,4 ± 9,2

Percebe-se que, em termos de módulo de Young, os concretos de referência são sempre superiores aos concretos contendo agregados eutéticos ao longo dos 11 ciclos de choque térmico. Considerando-se, agora, o E-retido,

q26A8 deixa de ser o material mais danificado, sendo substituído por q26A2 a partir do 4º ciclo de choque térmico. Isto confirma o fato de que q26A2 é o concreto mais frágil dessa série, e concorda com o resultado de menor energia de fratura (Figura 6.2) e o menor R''' (Figura 6.5) entre todos dessa série. No 8º ciclo, q26M2 se iguala a q26M8, tornando-se o segundo material mais resistente ao dano ao final dos 11 ciclos.

Na Tabela 6.3, a relação de desempenho em termos de MOR-retido após 11 ciclos de choque térmico também mudou em comparação com o primeiro ciclo. O concreto q26M2 passou a ser igual a q26A8 (confirmado pelo teste de ANOVA de uma via, $p=0,177$), enquanto que, no primeiro ciclo de choque térmico, todos os concretos contendo agregados eutéticos foram superiores as suas referências. Todavia, foi mantida a relação qualitativa existente entre os concretos de mesmo projeto de formulação granulométrica.

Na Tabela 6.3, observa-se que o MOR dos concretos contendo agregados eutéticos foi superior a qualquer um dos concretos de referência no primeiro ciclo, mas não após 11 ciclos, em que o MOR de q26M8 é praticamente igual a aquele de q26A8 (confirmado pelo teste de ANOVA de uma via, $p=0,868$). Ainda, destaca-se que, mesmo após 11 ciclos de choque térmico, o MOR-retido de q26Z2 continuou estatisticamente não diferenciável do de q26M8 (ANOVA de uma via, $p=0,270$).

Os resultados discutidos, portanto, reforçam as conclusões feitas na seção 6.1, de que os concretos contendo agregados eutéticos favorecem o aumento da resistência ao dano por choque térmico, inclusive, podendo resultar em valores de MOR superiores. Todavia, isto depende da quantidade de ciclos de choque térmico efetuados no material.

Na seção seguinte, encontram-se as análises realizadas para os concretos da série $q=0,31$, de modo a se verificar qual o efeito de um maior teor de agregados na energia de fratura e na resistência ao dano por choque térmico. Neste caso, todos os ensaios de choque térmico foram realizados apenas com $\Delta T=800^\circ\text{C}$.

6.3 A energia de fratura e a relação com o dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,31$

Semelhantemente aos concretos da série $q=0,26$, a mesma relação qualitativa foi encontrada para a energia de fratura dos concretos $q=0,31$. Os concretos contendo agregados eutéticos apresentaram os melhores resultados, sendo o q31M8 o melhor entre eles e, o q31A2 o pior. Isto pode ser observado na Figura 6.9.

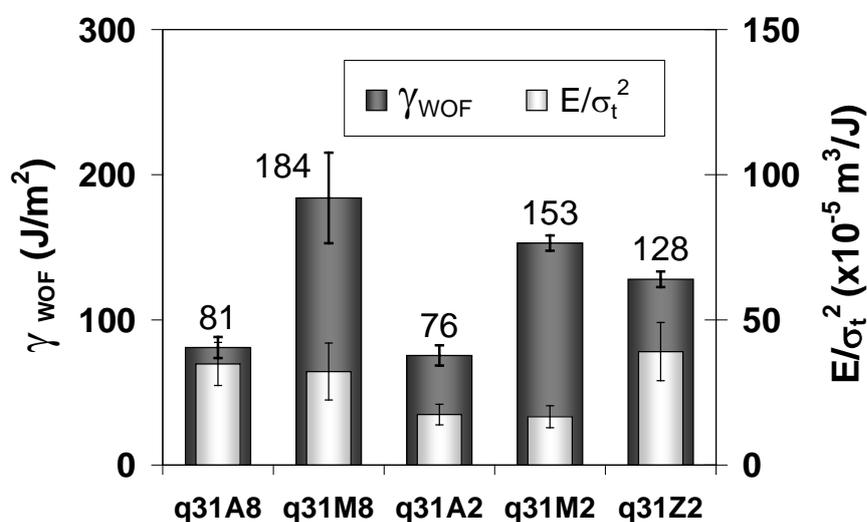


Figura 6.9: Energia de fratura e razão E/σ_t^2 dos concretos contendo agregados eutéticos eletrofundidos em comparação com os concretos de referência, todos pertencentes a série Andreasen $q=0,31$.

Verificando-se, agora, a relação da energia de fratura com a resistência ao dano por choque térmico de $\Delta T=800^\circ\text{C}$, observa-se que, assim como ocorreu na série Andreasen $q=0,26$, os concretos contendo agregados eutéticos proporcionaram maiores valores de MOR-retido e E-retido do que os concretos de referência. Isto pode ser visto na Figura 6.10.

A ordem decrescente de desempenho do MOR-retido e E-retido dos concretos da série $q=0,31$ é a mesma que àquela encontrada para $q=0,26$ (Figura 6.3 e Figura 6.4). Isto mostra que a variação do coeficiente de empacotamento de $q=0,26$ para $q=0,31$, ou seja, um maior teor relativo de

agregados, não mudou a relação qualitativa entre os materiais após o primeiro choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$. Destaca-se que não há diferença estatística entre o MOR-retido de q31M8 em relação ao q31Z2 (ANOVA de uma via, $p=0,172$).

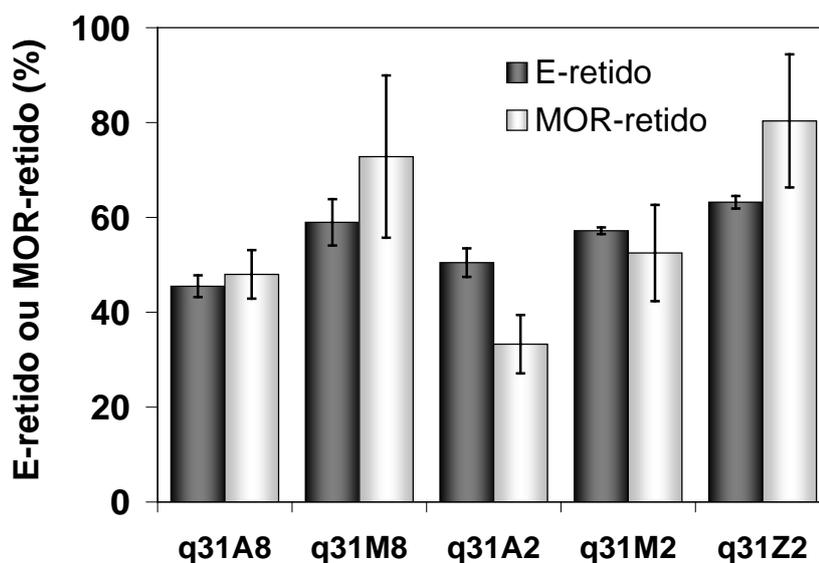


Figura 6.10: Resistência ao dano por choque térmico dos concretos da série Andreasen $q=0,31$ determinadas por E-retido e MOR-retido (1 ciclo de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).

Se considerados os concretos com projeto de formulação granulométrica semelhantes, o parâmetro R''' da série Andreasen $q=0,31$ demonstrou, novamente, coerência ao se relacionar com a resistência ao dano por choque térmico experimental. Isto é ilustrado na Figura 6.11.

Assim como na série $q=0,26$, a comparação global de R''' com E-retido e MOR-retido da série $q=0,31$ não mostra uma correlação total. Por exemplo, o MOR-retido de q31A8 deveria ter sido superior ao de q31M2, baseando-se no R''' . Apesar da larga sobreposição das barras de erro na comparação de q31A8 com q31M2 na Figura 6.11, o teste de ANOVA de uma via indicou um valor de p igual a $9,86 \times 10^{-15}$ e, na Figura 6.10, a mesma comparação resultou em $p=0,002$, para o MOR-retido. Portanto, os valores são estatisticamente distintos um do outro em cada caso.

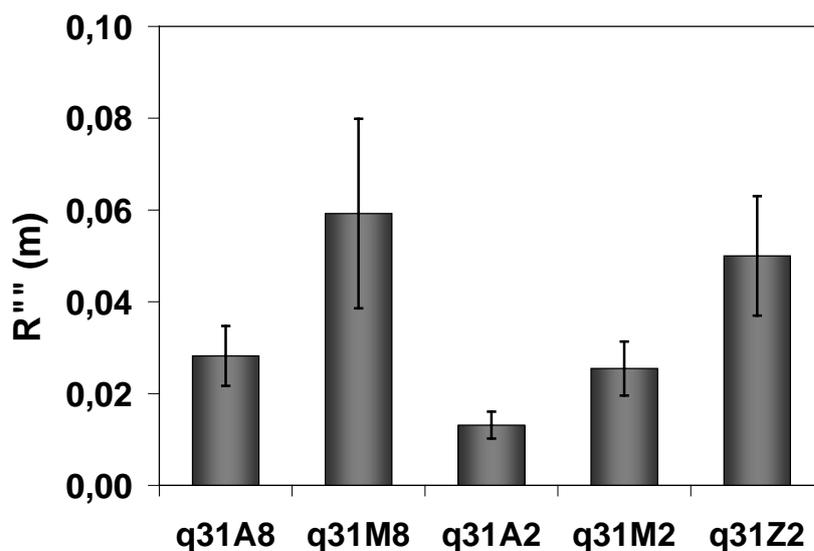


Figura 6.11: Parâmetro R''' de Hasselman calculado para os concretos da série Andreasen $q=0,31$.

A discussão realizada quanto à influência do parâmetro E/σ_t^2 para a série $q=0,26$ parece ser válida, também, para a série $q=0,31$. Isto porque, novamente, E/σ_t^2 de q31A8 é o fator que eleva seu R''' , enquanto que o γ_{WOF} é o fator que mais favorece o R''' de q31M2, como já mostrado na Figura 6.9. Em suma, estes resultados sugerem cautela ao se compararem valores de R''' de concretos muito distintos.

Os resultados de MOR e MOR-retido após 11 ciclos de choque térmico são mostrados na Tabela 6.4, juntamente com os valores referentes a 1 ciclo de choque térmico (os gráficos de degradação de E e E-retido com os ciclos de choque térmico encontram-se no Apêndice D).

Diferentemente do que ocorreu aos concretos da série Andreasen $q=0,26$ após os 11 ciclos de choque térmico, todos os concretos contendo agregados eutéticos apresentaram melhor valor de MOR-retido do que aqueles dos concretos de referência. Houve plena diferenciação estatística entre todos os concretos com 11 ciclos de choque térmico. Aplicando-se o teste estatístico de ANOVA de uma via em cada par de concreto de mesmo “tipo” (q31A8 com q31M8, q31A8 com q31A2, e assim por diante), os valores de p variaram entre 0,0226 e $1,51 \times 10^{-21}$.

Tabela 6.4: MOR dos concretos da série q=0,31 sem dano comparado aos valores após 1 e 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
σ_t (MPa)	15,8 ± 1,6	10,3 ± 1,5	24,8 ± 2,5	20,5 ± 2,3	10,2 ± 1,2
$\sigma_{t\text{CT}800}$ (MPa)	7,6 ± 0,2	7,5 ± 1,4	8,3 ± 1,3	10,8 ± 1,7	8,2 ± 1,1
$\sigma_{t\text{CT}8}^{-R}$ (%)	48,0 ± 5,1	72,8 ± 17,1	33,3 ± 6,2	52,5 ± 10,1	80,3 ± 14,0
$\sigma_{t\text{CT}800^{\circ}\text{C}11\text{c}}$ (MPa)	5,2 ± 0,6	6,5 ± 1,0	7,2 ± 1,1	9,5 ± 1,6	7,5 ± 0,2
$\sigma_{t\text{CT}8\text{11c}}^{-R}$ (%)	33,3 ± 5,1	62,8 ± 13,6	29,0 ± 5,3	46,5 ± 9,2	73,9 ± 8,9

Na Tabela 6.4, observa-se, além disso, que todos os concretos contendo agregados eutéticos resultaram em valores de MOR superiores em relação àqueles das suas respectivas referências, o que não foi observado na série q=0,26. Acredita-se que o maior teor de agregados tenha, na realidade, aumentado a tenacidade dos concretos por torná-los mais flexíveis, no sentido de aumentar a tolerância à abertura de trincas. Isto se encontra melhor esclarecido na seção seguinte, 6.4, intitulada “Comparação de desempenho entre os concretos das séries Andreasen: q=0,26 versus q=0,31”. Tal seção se dedica, exclusivamente, a comparar ambas as séries, buscando-se justificar o porquê dos fenômenos observados.

Apesar da presente tese não ter um foco direcionado a aplicação tecnológica dos concretos, acredita-se que o fato dos concretos contendo agregados eutéticos apresentarem valores de MOR mais elevados após o choque térmico seja de grande relevância. Isto poderia ser explorado em trabalhos futuros.

A conclusão parcial a ser tirada desta seção é a de que o aumento do teor de agregados, inclusive o teor de agregados eutéticos, mantém a mesma relação qualitativa que aquela apresentada pela série q=0,26, no que se refere ao dano por choque térmico de um ciclo sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$. Foi confirmado,

também, que os concretos de projeto de microestrutura semelhantes apresentam R''' coerentes com a resistência ao dano por choque térmico, determinados por MOR-retido e E-retido.

6.4 Comparação de desempenho entre os concretos das séries Andreasen: $q=0,26$ versus $q=0,31$

Verificou-se, até este ponto, que os concretos contendo agregados eutéticos oferecem melhor desempenho no que refere ao dano por choque térmico. No entanto, ainda, não foi comparado o desempenho (E-retido e MOR-retido) entre as séries $q=0,26$ e $q=0,31$, inclusive os valores de R''' .

Na Figura 6.12, encontra-se a comparação do E-retido entre os concretos dessas duas séries, $q=0,26$ e $q=0,31$. Estranhamente, observa-se que não houve significativas diferenças entre as séries, se forem considerados os concretos de mesmo “tipo”. Neste caso, o choque térmico foi de um ciclo com $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

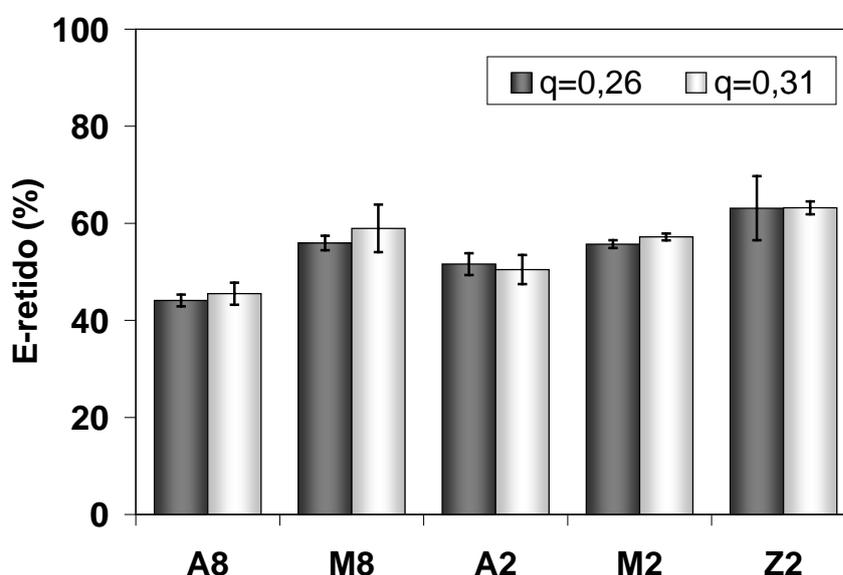


Figura 6.12: Comparação do E-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

A expectativa era de que os concretos da série $q=0,31$ apresentassem um desempenho melhor, visto que estes possuem um maior teor de

agregados, o que tenderia a aumentar a frequência de atuação de mecanismos tenacificadores durante a propagação de trincas. Deve-se mencionar que todos os testes estatísticos de ANOVA de uma via, realizados para cada par por tipo de material (q26A8 e q31A8, q26M8 e q31M8, e etc), na Figura 6.12, resultou em níveis de significância, p , maiores de 0,05 (não diferenciáveis estatisticamente).

Embora os resultados de MOR-retido aparentam evidenciar diferenças entre alguns dos concretos da série $q=0,31$ em relação aos da série $q=0,26$, o teste estatístico de ANOVA de uma via, determinado em cada par (de concretos de mesmo tipo) não indicou qualquer diferença estatística em nenhum dos casos. Os valores de MOR-retido encontram-se na Figura 6.13.

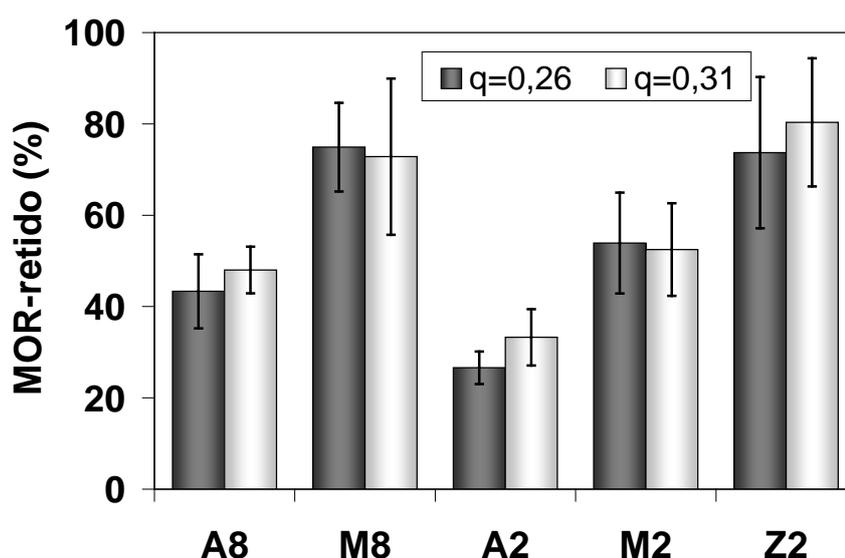


Figura 6.13: Comparação do MOR-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a choques térmicos de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Pensou-se que as diferenças entre as distintas séries de Andreasen pudessem ser detectadas após a aplicação de 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ e, talvez, a severidade de um único ciclo fosse insuficiente para isso. O E-retido e o MOR-retido dos concretos após os 11 ciclos térmicos encontram-se nas Figuras 6.14 e 6.15, respectivamente.

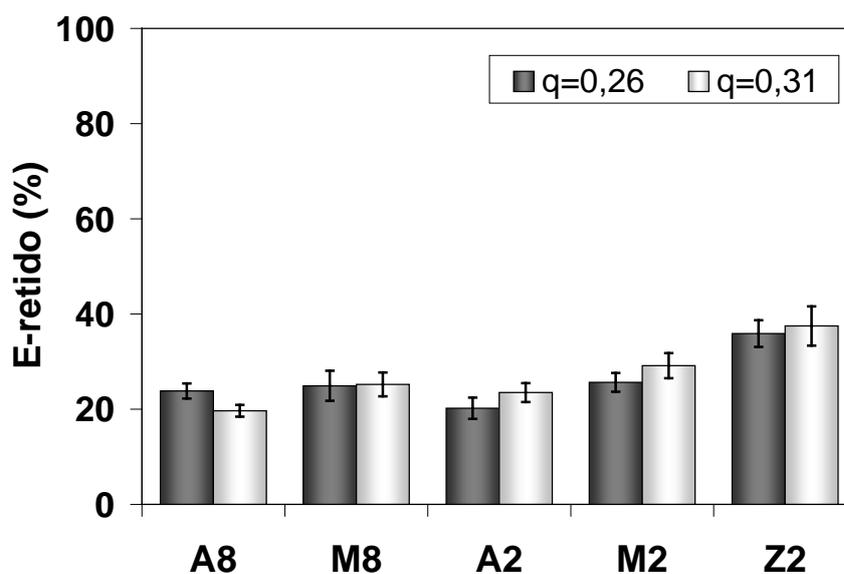


Figura 6.14: Comparação do E-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

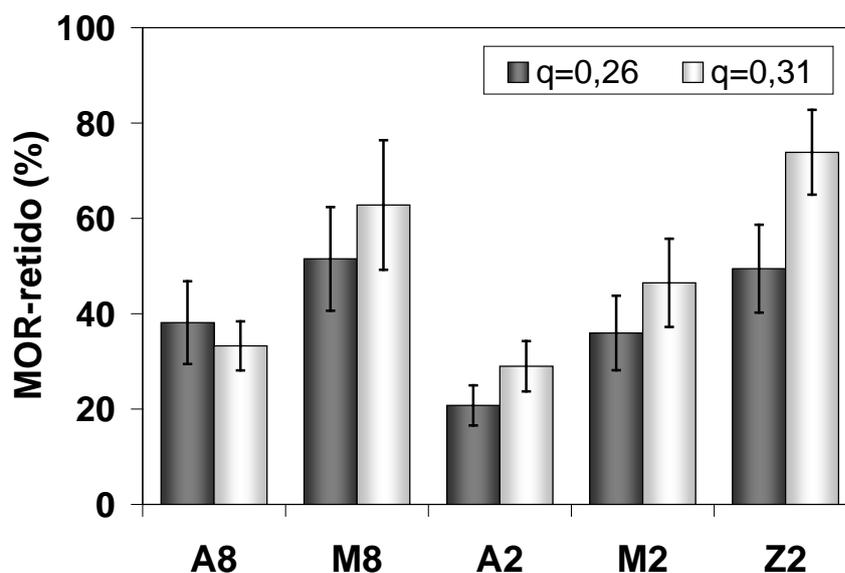


Figura 6.15: Comparação do MOR-retido dos concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$ submetidos a 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 6.14, mesmo depois de 11 ciclos, não foi possível se distinguir qual série de Andreasen é mais resistente (como um todo) ao dano por choque térmico em termos de E-retido. Todavia, os concretos de formulação com $d_{\text{MAX}} \leq 2,3\text{mm}$ da série $q=0,31$ apresentaram-se ligeiramente superior. O teste

estatístico executado para o par Z2 não permitiu o descarte da hipótese nula, embora o valor de p tenha sido bem pequeno, exatamente igual a 0,050. Porém, os demais concretos de formulação granulométrica com $d_{MAX} \leq 2,3\text{mm}$ (q31A2 e q31M2) tiveram valores de MOR-retido superiores aos da série $q=0,26$ (também, confirmados por testes estatísticos). Este pode ser um importante indicativo de que esses materiais sejam mais resistentes ao dano por choque térmico. Por isso, efetuou-se o teste de ANOVA de duas vias somente no conjunto de concretos A2, M2 e Z2. O resultado foi muito positivo, em que o nível de significância, p , resultou em um valor muito abaixo de 0,05 ($p=2,34 \times 10^{-27}$). Ainda, o nível de significância de interação foi igualmente coerente ($p=6,18 \times 10^{-11}$), indicando que o resultado depende do tipo do material.

No caso dos concretos tipo A8 e M8, o projeto de formulação do concreto parece não ter relação com a resistência ao dano por choque térmico, ao se comparamos distintos q . Isto porque, na Figura 6.15, vê-se que q31M8 mostrou-se superior a q26M8, sendo que q31A8 não apresentou diferença estatística em relação à q26A8 (ANOVA de uma via, respectivamente, $p=0,003$ e $p=0,434$). Em outras palavras, não houve uma tendência coerente na comparação entre valores de q .

Como já mencionado, esperava-se que toda a série $q=0,31$ apresentasse melhor desempenho que a $q=0,26$, já que os concretos da série $q=0,31$ contém maior teor de agregados. Isto aumentaria as chances de deflexão de trinca na microestrutura, que elevaria a frequência de atuação dos mecanismos tenacificadores proporcionados pelos agregados. No entanto, se essa hipótese fosse verdadeira, uma maior energia de fratura seria vista para todos os concretos da série $q=0,31$. Isto, todavia, não é observado na Figura 6.16.

Exceto aos concretos tipo A8 e M8, os demais (A2, M2 e Z2) resultaram em energias de fratura praticamente iguais. Com isso, verifica-se que a maior tenacidade dos concretos $q=0,31$ em relação à $q=0,26$ não é causada por um maior reforço dessa microestrutura por conta dos agregados.

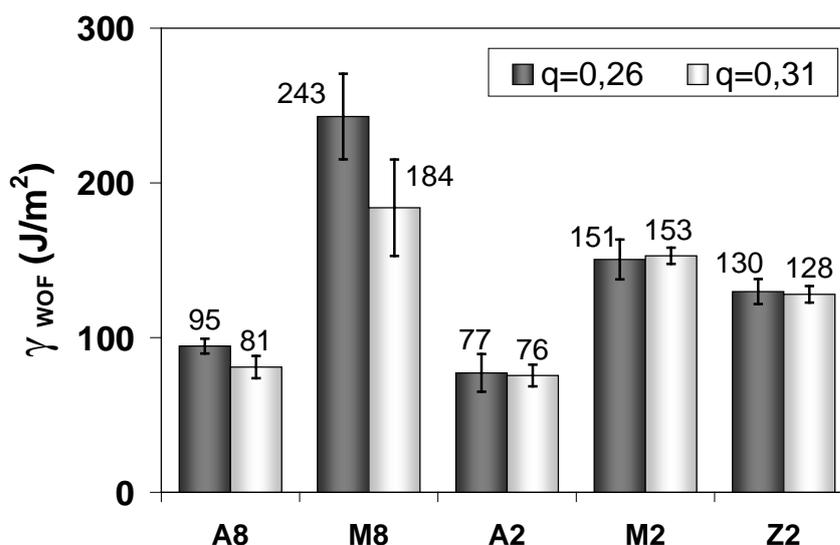


Figura 6.16: Comparação da energia de fratura entre os concretos pertencentes a série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.

Acredita-se que a maior resistência ao dano por choque térmico dos concretos de $q=0,31$ em relação aos de $q=0,26$, para as formulações com $d \geq 2,3\text{mm}$, pode ser explicada observando-se as Figuras 6.19 a 6.23. Nessas figuras, são mostradas as curvas carga x deslocamento do ensaio de energia fratura para cada tipo de concreto comparando os dois valores de q . Pode-se notar que, em todos os casos, a série $q=0,26$ apresenta o ponto de carga máxima mais elevada que a série $q=0,31$. Este é um resultado coerente, pois, se forem observados os valores de E e MOR, logo após a sinterização (Figura 6.17 e 6.18, respectivamente), todos os concretos da série $q=0,31$ apresentam valores menores do que aqueles da série $q=0,26$.

Um aspecto relevante a ser mencionado é que, apesar da coincidência entre os valores de energia de fratura entre as séries $q=0,31$ e $q=0,26$ dos concretos tipo A2, M2 e Z2, há diferenças notáveis no comportamento da curva carga x deslocamento entre as séries. Nota-se que os concretos $q=0,31$ são realmente mais flexíveis no estágio de queda de carga, pois, uma abertura maior de CMOD foi necessária até o fim do ensaio. Apesar das cargas máximas nos ensaios de energia de fratura dos concretos $q=0,31$ terem sido mais baixas, houve um fator compensatório, que foi uma maior flexibilidade.

Neste caso, o termo “flexibilidade” pode ser entendido como a tolerância do corpo à abertura de trinca.

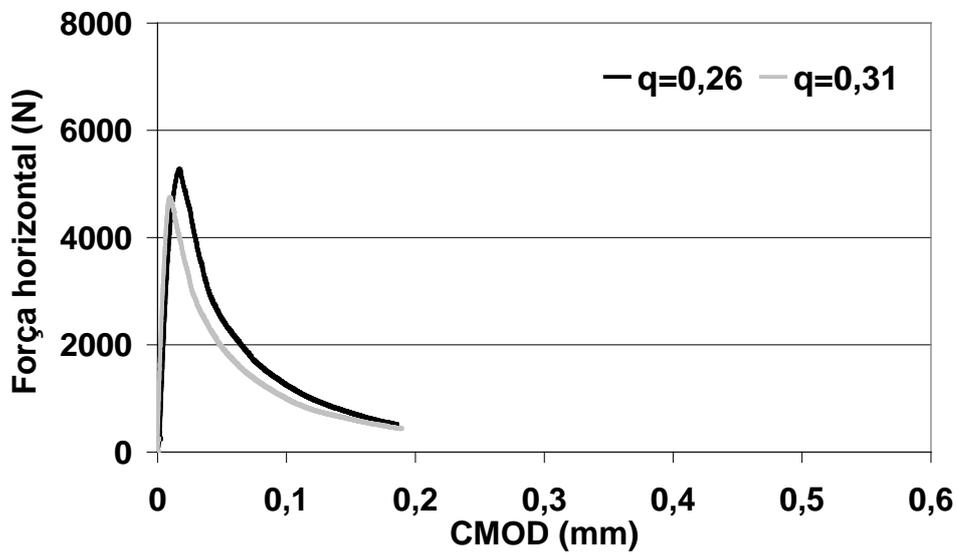


Figura 6.17: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26A8 e q31A8.

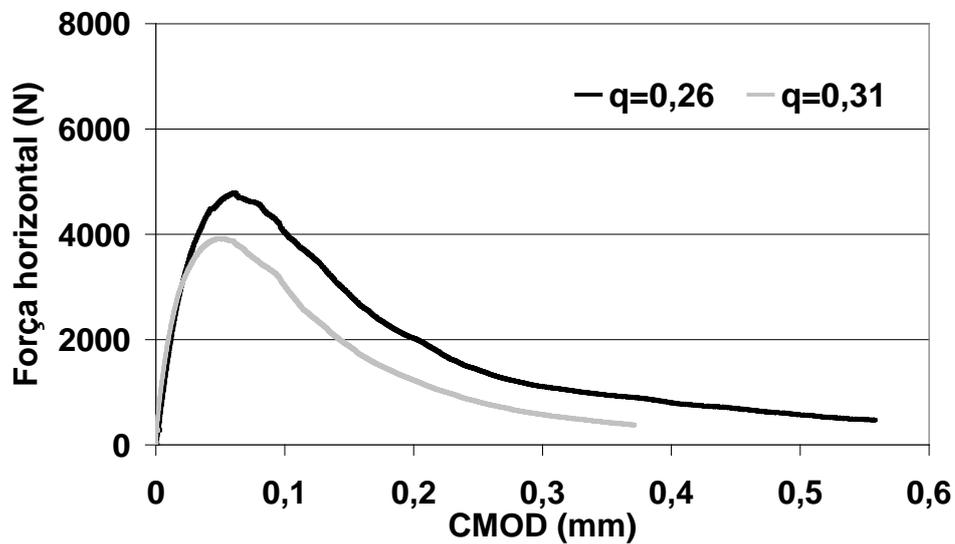


Figura 6.18: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26M8 e q31M8.

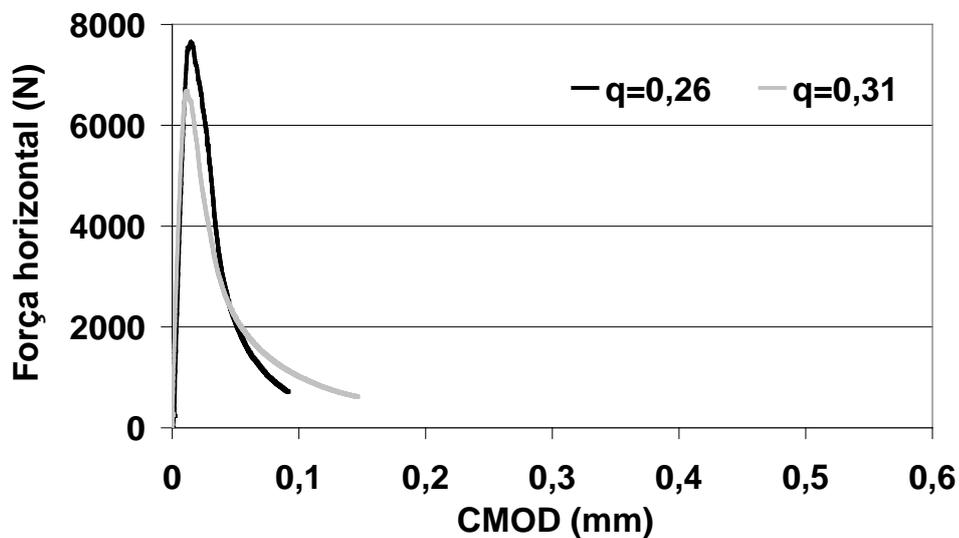


Figura 6.19: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26A2 e q31A2.

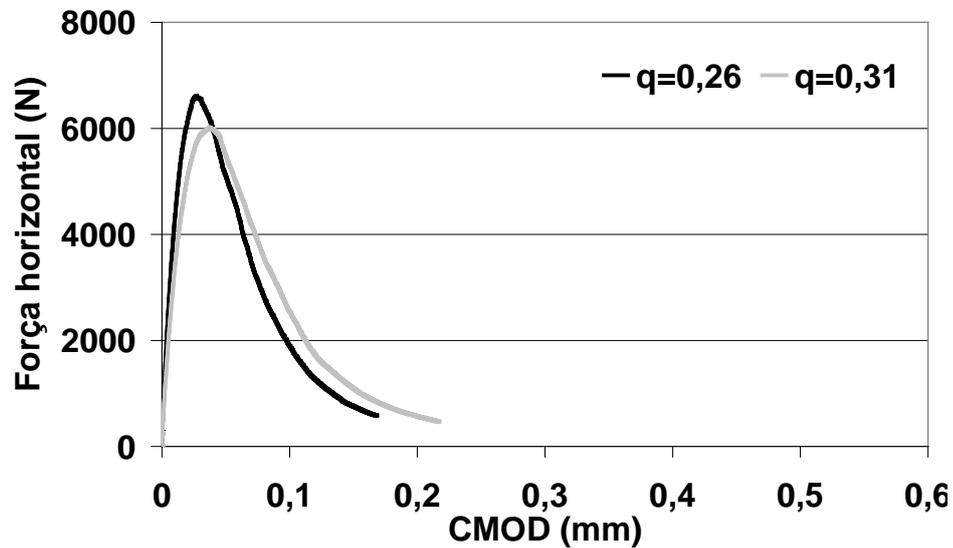


Figura 6.20: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26M2 e q31M2.

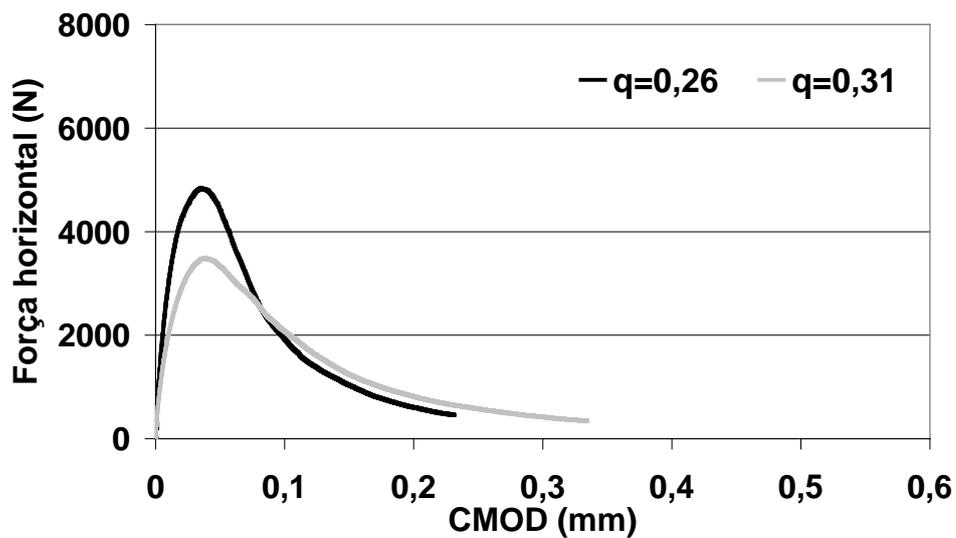


Figura 6.21: Comparação da curva carga x descolamento dos ensaios de energia de fratura para q26Z2 e q31Z2.

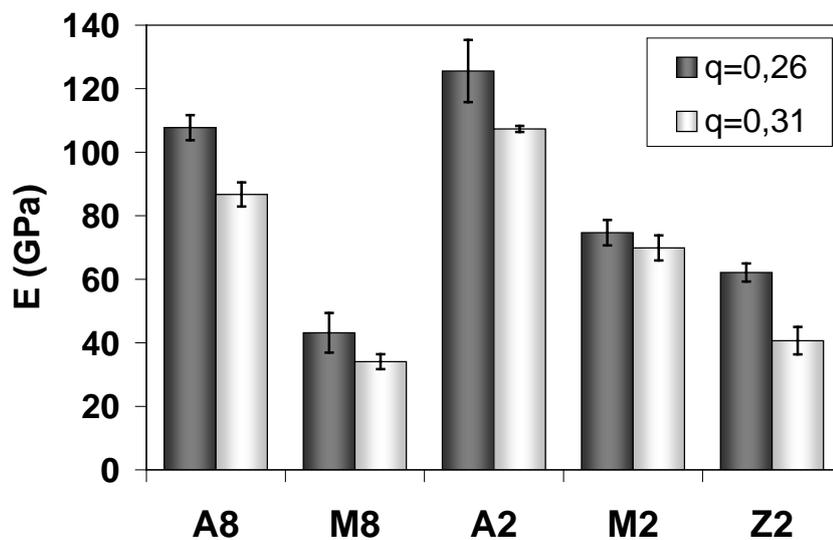


Figura 6.22: Comparação entre os módulos de Young dos concretos pertencentes às séries Andreasen q=0,26 e q=0,31.

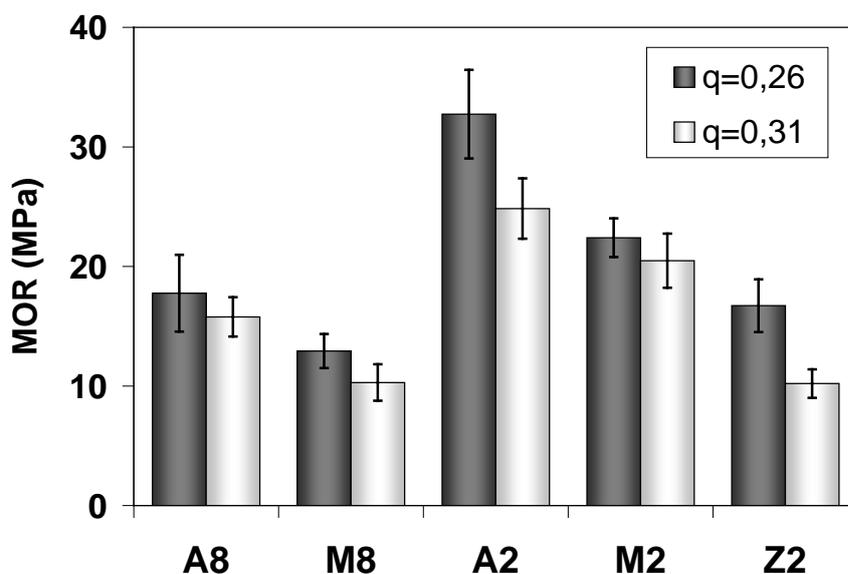


Figura 6.23: Comparação entre os módulos de ruptura dos concretos pertencentes as séries Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.

Pela análise dos valores de R''' entre as séries de Andreasen, mostrados na Figura 6.24, houve concordância com os resultados de MOR-retido após 11 ciclos de choque térmico, quando comparados os concretos tipo A2, M2 e Z2. Porém, a figura indica que os concretos q31A8 e q31M8 deveriam ter apresentado menores valores de resistência ao dano por choque térmico que seus correspondentes da série $q=0,26$.

De fato, as barras de erro entre q26A8 e q31A8, similarmente, q26M8 e q31M8, na Figura 6.24, se sobrepõem significativamente, o que traz certa dúvida de precisão na análise visual. Todavia, o teste estatístico indicou, realmente, que os valores de R''' correspondem a situação $q31A8 < q26A8$ e $q31M8 < q26A8$ ($p=0,006$ e $p=0,049$, respectivamente). Ou seja, com certeza, o valor de R''' dos concretos de tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm não estão concordando com a resistência ao dano por choque térmico pois, em cada caso (Figura 6.13 a 6.15), as tendências são distintas.

Ainda, nesta seção, não foi justificado o motivo pelo qual os concretos da série $q=0,31$ apresentam menores MOR e E (absolutos) que seus correspondentes da série $q=0,26$. Acredita-se que este fato esteja relacionado ao fenômeno de expansão e contração térmica anisotrópica [66-69]. Devido

aos concretos da série $q=0,31$ possuírem um maior teor de agregados do que os a série $q=0,26$, são maiores as chances da ocorrência de defeitos durante o tratamento térmico (sinterização), devido a diferença do coeficiente de expansão/contração térmica entre agregado e matriz.

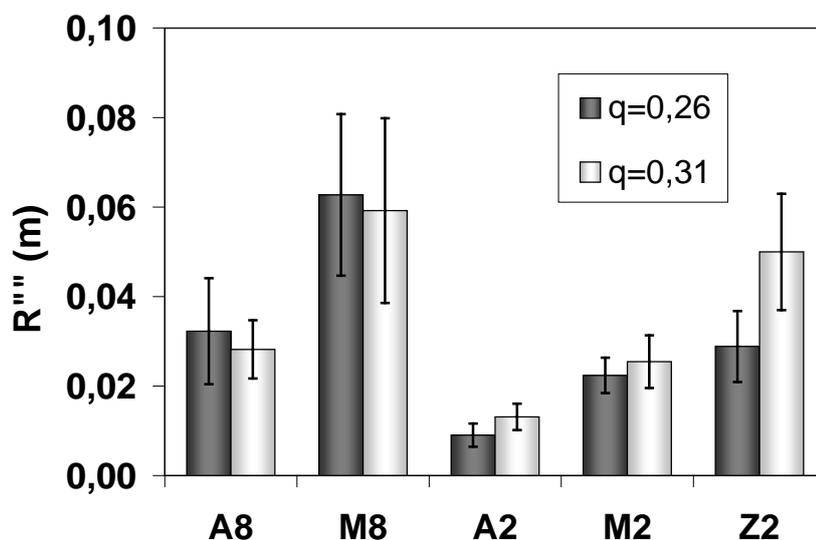


Figura 6.24: Comparação de R''' dos concretos pertencentes a série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.

O aspecto mais importante verificado nesta subseção é de que os concretos da série Andreasen $q=0,31$, tipos A2, M2 e Z2, apresentam maior resistência ao dano por choque térmico em relação à série $q=0,26$, havendo coerência, inclusive, com os valores de R''' . Isto foi detectado pela observação do MOR-retido dos concretos após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Os materiais que não demonstraram coerência nas relações foram os tipos A8 e M8. Somente com os dados avaliados até este ponto, não é possível se encontrar uma explicação para esse fato. Desse modo, estudos complementares foram realizados, abordando-se o efeito do tamanho do corpo de prova no ensaio de resistência ao dano por choque térmico.

6.5 O efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico

A ideia inicial que motivou este estudo complementar sobre o efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico surgiu logo na primeira análise de resultados na Figura 6.12. Como já discutido, houve uma interessante coincidência dos valores de E_{retido} na comparação dos concretos de mesmo tipo, pertencentes a séries distintas (q26A8 com q31A8, q26M8 com q31M8, e assim por diante).

Pensou-se, inicialmente, que o aumento do volume do corpo de prova poderia trazer benefícios devido ao seguinte raciocínio: de acordo com os conceitos abordados na revisão bibliográfica desta tese, o aumento do volume tende a elevar o dano por choque térmico do material, já que isto eleva a tendência de um comportamento mais frágil. Com isso, talvez, as diferenças entre materiais aparentemente semelhantes poderiam ser amplificadas.

Posteriormente, percebeu-se que o aumento do volume do corpo de prova poderia, inclusive, tornar o parâmetro R''' mais coerente aos resultados de resistência ao dano por choque térmico. Como a própria definição de Hasselman indica [5,61], o R''' é adequado para a comparação de propagação de trinca de caráter frágil.

Desse modo, os resultados do efeito do tamanho do corpo de prova a $q=0,26$ são mostrados na seção a seguir. Por fim, na seção 6.7, são comparados os resultados entre as séries $q=0,26$ e $q=0,31$ para se verificar se houve benefícios com o novo procedimento.

6.5.1 Concretos da série Andreasen $q=0,26$: o dano por choque térmico em corpos de prova 25mmx25mmx150mm versus 40mmx40mmx160mm

O objetivo desta subseção é a investigação o efeito do aumento do volume do corpo de prova nos resultados de resistência ao dano por choque térmico nos concretos da série Andreasen $q=0,26$. A discussão correspondente

à série $q=0,31$ não será realizada na tese, pois as conclusões obtidas foram as mesmas. De todo modo, os gráficos e tabelas da série $q=0,31$ encontram-se disponíveis no Apêndice D.

Conforme os aspectos teóricos abordados na subseção 4.4.3, um parâmetro para se avaliar o efeito do volume do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico é o índice de fragilidade B . Na Tabela 6.5, encontram-se os valores de B para cada material, inclusive o comprimento característico L_{CH} , sendo $B=W/L_{CH}$ (lembrete: W é a medida da largura da barra). Atenção à seguinte legenda: B_{25} → índice de fragilidade calculado para a barra prismática com $W=25\text{mm}$; B_{40} → índice de fragilidade calculado para a barra prismática com $W=40\text{mm}$. O mesmo significado dos números em subscrito se aplica a L_{CH} e R''' , os quais foram recalculados de acordo com os resultados de caracterização conforme o volume da barra.

Tabela 6.5: Índice de fragilidade, comprimento característico e R''' dos concretos da série Andreasen $q=0,26$.

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
B_{25}	$0,41 \pm 0,16$	$0,20 \pm 0,06$	$1,42 \pm 0,41$	$0,56 \pm 0,10$	$0,44 \pm 0,12$
B_{40}	$0,60 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,39$	$0,82 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,06$
$L_{CH\ 25}$ (m)	$0,060 \pm 0,023$	$0,126 \pm 0,039$	$0,018 \pm 0,005$	$0,044 \pm 0,008$	$0,057 \pm 0,016$
$L_{CH\ 40}$ (m)	$0,067 \pm 0,007$	$0,152 \pm 0,020$	$0,018 \pm 0,005$	$0,049 \pm 0,009$	$0,054 \pm 0,007$
R'''_{25} (m)	$0,030 \pm 0,011$	$0,063 \pm 0,020$	$0,009 \pm 0,003$	$0,022 \pm 0,004$	$0,029 \pm 0,008$
R'''_{40} (m)	$0,033 \pm 0,004$	$0,076 \pm 0,010$	$0,009 \pm 0,003$	$0,024 \pm 0,004$	$0,027 \pm 0,004$

Pela Tabela 6.5, verifica-se que os valores de R'''_{40} e $L_{CH\ 40}$ estão dentro das margens de variação de R'''_{25} e $L_{CH\ 25}$. No entanto, os valores de R'''_{40} e $L_{CH\ 40}$ de q26M8 chamam a atenção, pois foram significativamente maiores, mesmo estando dentro da faixa de variação daqueles de R'''_{25} e $L_{CH\ 25}$, respectivamente. Isto indica que ambos os parâmetros são muito sensíveis a pequenas variações nos valores médios de σ_t e E . De todo modo, como

esperado, o valor de B_{40} foi mais elevado do que de B_{25} para todos os materiais.

Apenas para efeito de comparação, as diferenças nos valores de E e MOR entre os corpos de prova com diferentes medidas de W encontram-se ilustrados nas Figura 6.25 (E) e Figura 6.26 (MOR). As diferenças entre no E e MOR entre ambas as medidas de W (25mm e 40mm) foram consideradas mínimas e, portanto, acredita-se que as microestruturas (especialmente, o tamanho de defeito) sejam semelhantes para ambos os volumes de corpo de prova.

Se utilizada a previsão dada pela estatística de Weibull, a média dos valores de MOR pode diminuir drasticamente com o aumento do volume do corpo de prova. Isto pode ser constatado pela equação abaixo (extraído da referência [17]):

$$\frac{\bar{\sigma}_{t40}}{\bar{\sigma}_{t25}} = \left(\frac{V_{25}}{V_{40}} \right)^{\frac{1}{m}}, \quad (6.1)$$

em que m é o módulo de Weibull, uma grandeza adimensional; V_{25}/V_{40} é a razão entre os volumes do menor corpo pelo maior corpo (para o caso do ensaio de MOR por flexão de 3 pontos, o cálculo foi efetuado utilizando-se o volume da barra sob tensão e não o volume total da barra) e, $\bar{\sigma}_{t40}/\bar{\sigma}_{t25}$ é a razão entre os valores médios de resistência mecânica (MOR, neste caso) para os corpos de prova com $W=40\text{mm}$ e $W=25\text{mm}$.

Considerando-se que o módulo de Weibull para concretos refratários seria baixo, a Tabela 6.6 mostra os possíveis valores médios de $\bar{\sigma}_{t40}$, assumindo diferentes módulos de Weibull ($1 \geq m \geq 10$), em comparação com os valores reais (σ_{t25} e σ_{t40}). Se for assumido que o valor de m esperado para refratários pode se situar na faixa entre 1 e 5, a resistência mecânica dos corpos com $W=40\text{mm}$ deveria ter sido entre 32% e 80% do valor de σ_{t25} , de acordo com a Tabela 6.6.

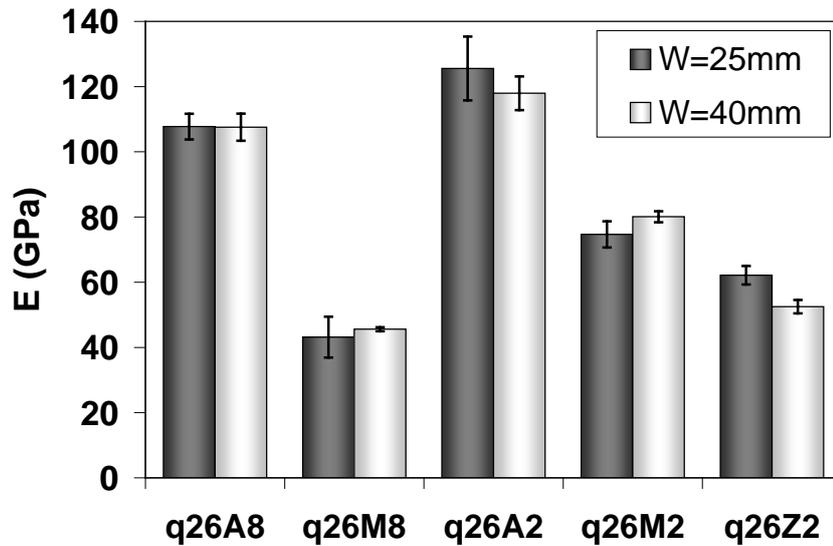


Figura 6.25: Comparação do módulo de Young entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm e 40mmx40mmx160mm para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

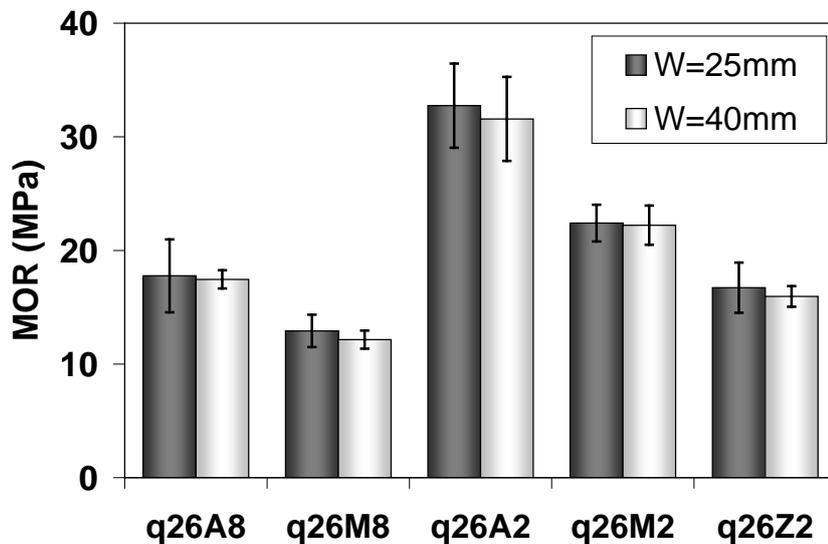


Figura 6.26: Comparação do módulo de ruptura entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm e 40mmx40mmx160mm para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

Tabela 6.6: Valores estimados de $\bar{\sigma}_{t\ 40}$ para vários valores de m (coeficiente de Weibull) comparado aos valores médios medidos $\sigma_{t\ 25}$ e $\sigma_{t\ 40}$.

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
$\sigma_{t\ 40}$ (MPa) m=1	5,8	4,2	10,7	7,3	5,4
$\sigma_{t\ 40}$ (MPa) m=3	12,2	8,9	22,5	15,4	11,5
$\sigma_{t\ 40}$ (MPa) m=5	14,2	10,3	26,2	17,9	13,4
$\sigma_{t\ 40}$ (MPa) m=10	15,9	11,6	29,3	20,0	14,9
$\sigma_{t\ 25}$	17,8	12,9	32,7	22,4	16,7
$\sigma_{t\ 40}$	17,5	12,1	31,6	22,2	16,0

Com isso, acredita-se que os corpos de prova de $W=40\text{mm}$ produzidos em laboratório, nas condições escolhidas, tiveram boa qualidade de processamento. Isto mostra que o tamanho médio dos defeitos e a concentração destes não foram significativamente alterados em relação às amostras com $W=25\text{mm}$. Por isso, assume-se, que as microestruturas dos corpos de prova de distintas medidas de W sejam semelhantes, fato este que permite o prosseguimento do estudo.

Se os corpos com $W=40\text{mm}$ tivessem resultado em menores valores de E e MOR do que aqueles com $W=25\text{mm}$, isto implicaria numa microestrutura de maior porosidade e com menor capacidade de armazenamento de energia potencial elástica para o choque térmico. Inclusive, o tamanho do defeito inerente não teria se mantido constante entre os dois tipos de barra. Devido a essas razões, existiria, até mesmo, a possibilidade de o aumento do volume do corpo de prova resultar em um menor dano por choque térmico,

A Figura 6.27 e 6.28 mostram os valores de E -retido e MOR-retido, respectivamente, em gráfico de barras. Aparentemente, os corpos com $W=40\text{mm}$ não foram mais susceptíveis ao dano por choque térmico em termos

de E-retido. Porém, nota-se que o concreto q26A2 apresentaram um dano maior para as amostras com W=40mm do que aquelas com W=25mm.

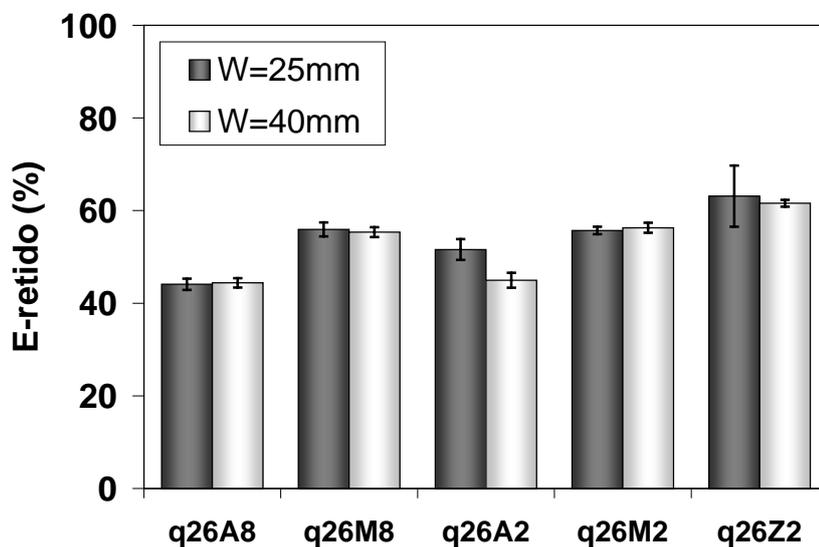


Figura 6.27: Comparação do E-retido dos corpos de prova com W=25mm versus W=40mm para os concretos da série Andreasen q=0,26, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$

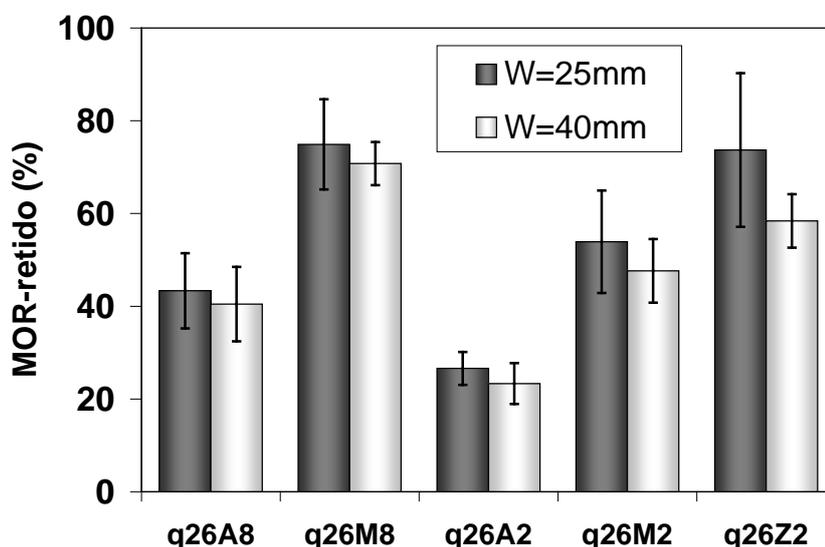


Figura 6.28: Comparação do MOR-retido dos corpos de prova com W=25mm versus W=40mm para os concretos da série Andreasen q=0,26, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$

É interessante se observar que o B_{40} de q26A2 foi o maior de todos, como mostra a Tabela 6.5. Já para o MOR-retido, todos os corpos de prova de maior volume foram menos resistentes ao dano por choque térmico do que os de menor volume. Todavia, é fundamental que sejam comentados alguns aspectos relacionados às análises estatísticas efetuadas.

Na Figura 6.27, o teste de ANOVA de uma via somente permitiu se diferenciar, estatisticamente, o MOR-retido dos corpos com $W=40\text{mm}$ e $W=25\text{mm}$ para os concretos q26Z2 e q26A2 ($p=0,035$ e $p=0,004$, respectivamente). Porém, pode-se observar que todos os concretos com $W=40\text{mm}$ tenderam a apresentar menores valores de MOR-retido que aqueles de $W=25\text{mm}$. Sendo assim, efetuou-se o teste de ANOVA de duas vias, com o objetivo de se verificar se essa tendência tem significado estatístico. O resultado foi um baixo valor de p ($p=3,22 \times 10^{-5}$), demonstrando que existe um efeito do aumento no volume do corpo de prova o qual diminui a resistência ao dano por choque térmico.

Quanto ao nível de significância de interação, o valor de p foi igual a 0,086 (maior que 0,05), o que significa que, estatisticamente, a resposta do aumento do volume não dependeu do tipo de material. Era esperado se encontrar alguma correlação com o tipo de material, no qual o concreto mais tenaz seria menos susceptível ao dano pelo aumento do volume. De todo modo, pode-se considerar que um maior dano nas amostras com $W=40\text{mm}$ ocorreu e que, de certo modo, isto está de acordo com as previsões teóricas. Realmente, todos os valores de B_{40} foram superiores aos de B_{25} .

Foi possível, portanto, se verificar que o aumento do volume do corpo de prova diminui a resistência ao dano por choque térmico. Acredita-se que a causa esteja relacionada a um efeito de ordem mecânica, de acordo com a revisão bibliográfica realizada. Foi assumido que o módulo de Biot de todos os corpos é elevado, ou seja, a temperatura da superfície do corpo de prova em choque térmico torna-se rapidamente igual ao do seu meio de resfriamento. Para Cotterel et al [30], o valor do módulo de Biot deve ser da ordem de 100, sendo que Kingery [36] propõe valores em torno de 20.

Na próxima subseção, encontram-se algumas discussões quanto a possibilidade dos efeitos térmicos dessa natureza estarem, também, interferindo na severidade do choque térmico, devido ao aumento o volume do corpo de prova.

6.5.2 A influência do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico abordando os efeitos de ordem térmicos

No presente trabalho, não foram medidas a condutividade térmica, k , e o coeficiente de transferência de calor, h , os quais seriam necessários para se verificar a influência dos aspectos térmicos na severidade do dano por choque térmico, devido ao aumento do volume do corpo de prova. Assim, foi feita uma estimativa de k e h , por meio de dados fornecidos pela literatura. Desse modo, foram checadas se as condições estabelecidas por Cotterel et al [30], ou Kingery [**Erro! Indicador não definido.**], foram cumpridas.

Utilizando-se dos estudos publicados por Akiyoshi et al [70], foi possível se prever a condutividade térmica dos concretos q26A8 e q26A2 por meio da porosidade dos mesmos. A composição química de alguns concretos estudados por esses autores é semelhante ao de q26A8 e q26A2, de modo que o valor de k mais provável é 2,5W/mK, na temperatura de 800°C. O referido trabalho de Akiyoshi et al [70] trata da previsibilidade da condutividade térmica de materiais cerâmicos refratários sílico-aluminosos.

Assumiu-se que os demais concretos compósitos teriam condutividades menores, ou de mesma ordem, já que a zircônia e mulita puras possuem condutividades térmicas significativamente mais baixas que a alumina, pois tem-se:

- ZrO_2 de densidade 5,68 g/cm³: $k=1,675$ W/mK (temperatura de medida não informada) [71];
- Mulita de densidade 2,80 g/cm³: $k=3,50$ W/mK (temperatura de medida não informada) [71];

- Alumina de pureza 99,9% com densidade $3,96\text{g/cm}^3$: $k=6,30\text{W/mK}$ a 800°C (Nota: a alumina alfa monocristalina possui $k=33\text{W/mK}$) [71].

Desse modo, mesmo não se verificando o k e nem módulo de Biot para q26M8, q26M2 e q26Z2, fica evidente que a investigação conduzida para q26A8 e q26A2 permite se estimar que a condição de choque térmico foi, pelo menos, igual ou até mais severa nos concretos contendo agregados eutéticos. Pela regra das misturas [36], a adição de fases como mulita e zircônia tenderiam a diminuir a condutividade térmica de um material de alumina densa. Nos concretos do presente trabalho, acredita-se que essa adição pode elevar o módulo de Biot, já que os concretos contendo agregados eutéticos foram obtidos pela substituição de agregados de alumina eletrofundida branca. Portanto, neste caso, assume-se que os agregados de alumina eletrofundida branca possuam um k maior que os agregados eutéticos.

Os dados da Tabela 6.7 mostram as estimativas do módulo de Biot para q26A2 e q26A8, assumindo-se $k=2,5\text{W/mK}$, mais ou menos uma flutuação de $0,5\text{W/mK}$ de segurança (atenção a legenda: β_{25} e β_{40} representam o módulo de Biot calculado para $W=25\text{mm}$ e $W=40\text{mm}$, respectivamente). Assumiu-se h igual a 10000W/m^2 [30], já que o choque térmico, para ambos os casos, é em água circulante.

Tabela 6.7: Módulo de Biot e condutividade térmica de q26A8 e q26A2.

	q26A8			q26A2		
Porosidade (%)	15,0	15,0	15,0	14,0	14,0	14,0
Densidade aparente (%)	3,05	3,05	3,05	3,09	3,09	3,09
β_{25}	125,0	100,0	83,3	125,0	100,0	83,3
β_{40}	200,0	160,0	133,3	200,0	160,0	133,3
k (W/mK)*	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0

***Condutividade térmica k obtido para a temperatura de 800°C, conforme o trabalho de Akiyoshi et al[70].**

As estimativas na Tabela 6.7 indicam que a condição de Kingery [36] é satisfeita para qualquer k. Porém, o critério de Cotterel et al [30] só é válido se o k dos concretos for menor ou igual a 2,5W/mK. Existe, portanto, uma considerável chance de que o aumento do volume do corpo de prova (W=40mm) esteja aumentando o nível de gradiente térmico em relação a barra com W=25mm. O maior dano por choque térmico observado pode não ser resultado de um efeito inerentemente mecânico, mas sim devido a uma maior rigurosidade do gradiente térmico durante o choque térmico.

Pelo fato dos dados terem sido estimados, é difícil se fazer uma afirmação categórica sobre quais efeitos são aqueles predominantes ou exclusivos. Seria, assim, mais seguro se afirmar que ambos os efeitos, mecânicos e térmicos, possam estar interferindo na resistência ao dano por choque térmico com o aumento do volume do corpo de prova. De qualquer modo, assumindo-se certas condições, a presente tese parece testemunhar as previsões do trabalho de Cotterel et al[30].

6.6 A comparação entre as séries Andreasen q=0,26 vs q=0,31 considerando a caracterização dos corpos de prova com W=40mm

Antes de se iniciar esta discussão, é preciso lembrar que foi deixada uma questão, na seção 6.4, a ser respondida. Trata-se da dificuldade em se qualificar o desempenho dos concretos tipo A8 e M8, frente à comparação do dano por choque térmico, obtido experimentalmente, e o R''' . Além disso, houve outro fator motivacional, que foi a busca de uma diferenciação do dano por choque térmico, após um primeiro ciclo de $\Delta T=800^\circ\text{C}$, por meio da análise do E-retido e MOR-retido entre os concretos das séries q=0,26 e q=0,31. Confrontando-se os dados de E-retido, que foram obtidos pelo ensaio dos corpos de prova prismáticos de W=40mm, finalmente, verificaram-se essas diferenças de desempenho. Isto pode ser visto na Figura 6.29.

Visualmente, na Figura 6.29, a diferença no valor de E entre concretos de distintos q não é tão pronunciada. Porém, o teste estatístico de ANOVA de uma via, realizado em cada tipo de material (q26A8 e q31A8; q26M8 e q31M8; e assim por diante), permitiu se constatar que existem diferenças significativas em todos os casos, exceto ao tipo Z2. A utilização de corpos de prova prismáticos com W=40mm ao invés de W=25mm parece evidenciar uma vantagem, que é a possibilidade de diferenciação do desempenho de resistência ao dano por choque térmico entre esses concretos.

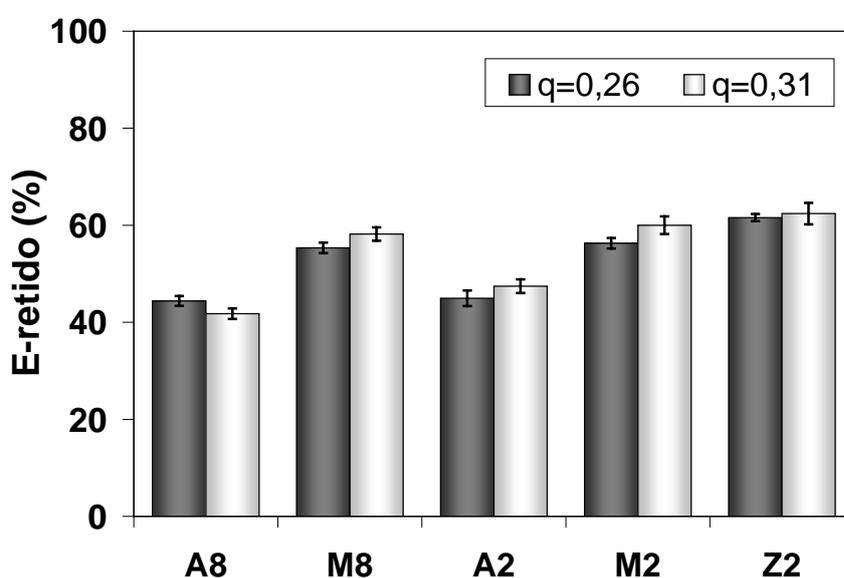


Figura 6.29: Comparação do E-retido entre os concretos da série Andreasen q=0,26 e q=0,31, na forma de corpos de prova prismáticos com W=40mm, submetidos ao choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

É notável a semelhança da Figura 6.29 com a Figura 6.14 (seção 6.4 em termos qualitativos). O dano causado por 1 choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ em corpos de prova maiores resultou na mesma relação qualitativa que aquela com 11 ciclos de choque térmico em corpos de prova menores. Inclusive, o teste de ANOVA de duas vias, aplicado somente aos concretos de formulação com tamanho máximo de partícula igual a 2,3mm, resulta na mesma relação. Um valor de p muito menor que 0,05 foi encontrado, o que valida a afirmação de que o MOR-retido dos concretos q=0,31 tende a ser maior que aqueles de q=0,26, nos concretos de formulação com $d_{\text{MAX}} \leq 2,3\text{mm}$. O nível de significância

de interação no teste de ANOVA de duas vias foi, também, menor que 0,05, indicando que o tipo de material parece interferir na diferença de MOR-retido entre as séries.

Analogamente a análise do E-retido, a comparação do MOR-retido, na Figura 6.30, entre os refratários de formulação $d_{MAX} \leq 2,3\text{mm}$ ($W=40\text{mm}$) aponta a mesma tendência. O teste de ANOVA de duas vias indicou que, estatisticamente, as médias de MOR-retido de $q=0,31$ são maiores que as de $q=0,26$ ($p=8,03 \times 10^{-7}$). Houve também elevada interação ($p= 0,039$).

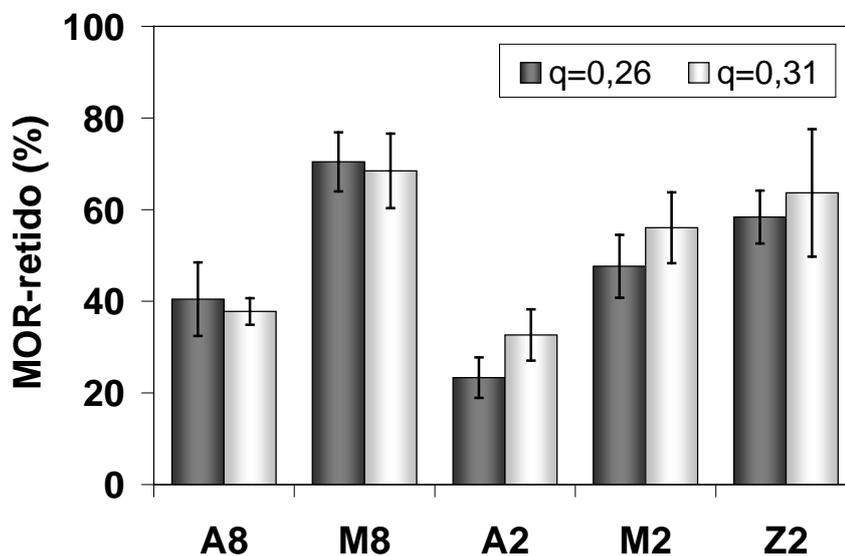


Figura 6.30: Comparação do MOR-retido entre os concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$, na forma de corpos de prova prismáticos com $W=40\text{mm}$, submetidos ao choque térmico de $\Delta T=800^\circ\text{C}$.

O teste de ANOVA de duas vias, realizado aos concretos de formulação com $d_{MAX} \leq 8,0\text{mm}$, não indicou que os menores valores de apresentados por $q31A8$ e $q31M8$ tem significância estatística, em relação aos de $q26A8$ e $q26M8$, respectivamente. Tão pouco, indicou o teste de ANOVA de uma via, realizado em cada par isolado ($q26A8$ com $q31A8$; $q26M8$ com $q31M8$). Sendo assim, a comparação dos concretos da série $q=0,26$ com $q=0,31$, de tamanho

máximo de agregado igual a 8,0mm, não demonstram diferença de MOR-retido após 1 ciclo de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

O gráfico na Figura 6.31 mostra os valores de R''' recalculados a partir da caracterização das barras com $W=40\text{mm}$. Pode-se verificar que os valores de R''' concordam, somente, se forem considerados os concretos de formulação $d_{\text{MAX}}\leq 2,3\text{mm}$.

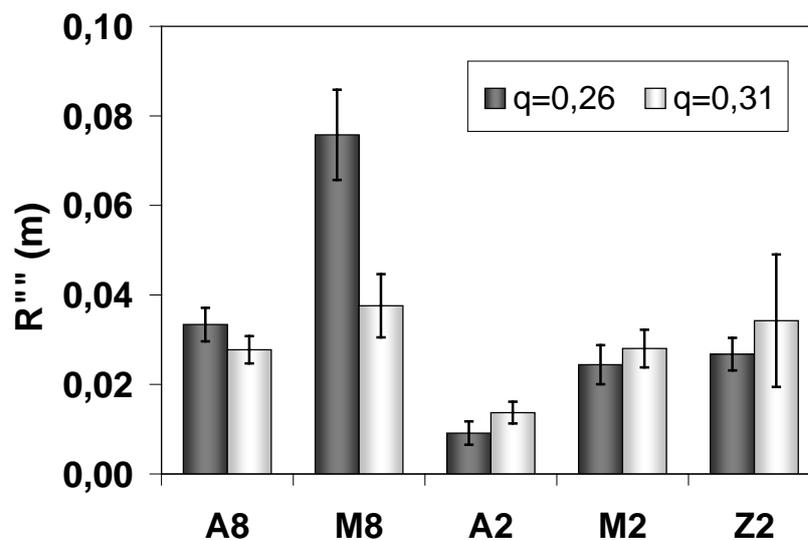


Figura 6.31: Comparação de R''' dos concretos pertencentes a série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$, considerando-se a caracterização dos corpos de prova prismáticos de $W=40\text{mm}$.

O fato da energia de fratura ter apresentado igual valor para os concretos de mesmo tipo (A2, M2 e Z2) permite que sejam feitas algumas afirmações sobre o porquê da série $q=0,31$ ter se diferenciado da $q=0,26$ ao se utilizar barras prismáticas com $W=40\text{mm}$. Para isto, será utilizada a Equação de R''' . A equação a seguir é um rearranjo de R''' , a qual evidencia que o parâmetro é a razão entre a energia por unidade de superfície a ser gasta na propagação de trinca e a energia elástica armazenada por unidade de volume do material:

$$R''' = \frac{\gamma_{\text{WOF}}}{\left(\frac{\sigma_t^2}{E} \right)}, \quad (6.2)$$

em que σ_t^2/E é dado em J/m^3 .

Se a Figura 6.32 for observada, percebe-se que os concretos tipo A2, M2 e Z2 de $q=0,26$ possuem σ_t^2/E mais elevados que seus correspondentes concretos de $q=0,31$ (confirmado pelo teste de ANOVA de duas vias, $p=0,004$). Portanto, o aumento do volume do corpo de prova melhorou, também, a correspondência entre σ_t^2/E entre esses concretos, para se avaliar o efeito dos distintos q . Todavia, o procedimento não foi eficaz para diferenciar os concretos de tamanho máximo de agregado igual a 8,0mm.

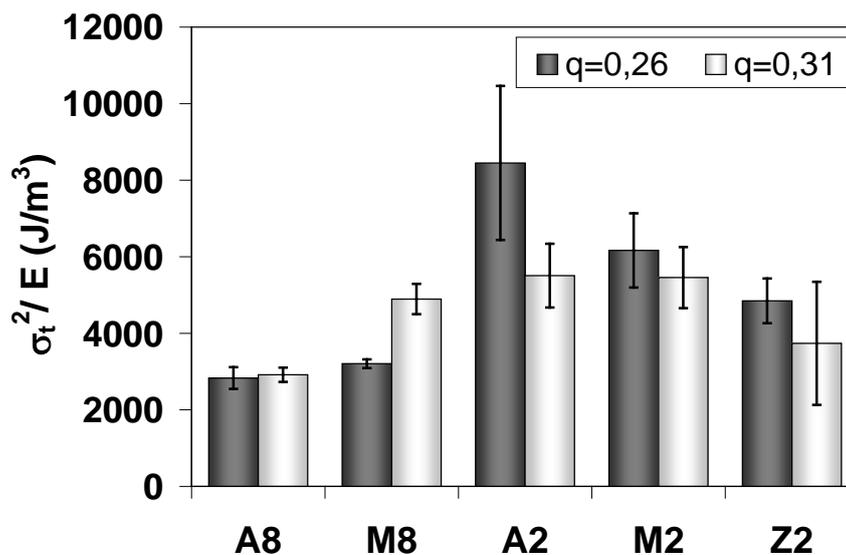


Figura 6.32: Comparação da razão σ_t^2/E entre os concretos da série Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$, considerando-se a caracterização dos corpos de prova prismáticos de $W=40\text{mm}$.

Concluindo a presente seção, verificou-se que a utilização de corpos de prova prismáticos com $W=40\text{mm}$ resolveu parcialmente a diferenciação dos concretos entre as séries de Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$, em que o aumento do volume do corpo de prova, provavelmente, aumentou a tendência dos corpos a se comportarem de maneira mais frágil no choque térmico. Com isso,

amplificaram-se as diferenças entre as séries, o que permitiu uma melhor comparação. Não foi possível se determinar as razões pelas quais os concretos formulados com $d_{MAX} \leq 8,0\text{mm}$ se comportam de modo distinto, na comparação entre as séries $q=0,26$ e $q=0,31$.

6.6 Caracterização microestrutural dos concretos

Por meio da observação estereoscópica, foi possível se realizar a contagem do número de fraturas intergranulares e transgranulares na secção de fratura de corpos de prova para o ensaio de γ_{WOF} . O objetivo da contagem foi verificar que há um número suficientemente elevado de fraturas transgranulares no concreto contendo agregados eutéticos, se comparado aos respectivos concretos de referência. Na Tabela 6.8, encontram-se os valores de concentração de partículas com o tipo de fratura. É importante se mencionar que, para os agregados de diâmetro acima de 2,0mm, foi possível fazer a distinção entre as fraturas transgranulares e intergranulares. Para tamanhos menores que este ($\approx 0,5 < d < 2,0\text{mm}$), só foi possível se distinguirem as fraturas transgranulares. A distinção entre agregados eutéticos dos agregados de alumina foi possível devido a diferença de cor entre eles.

Pode-se notar que as fraturas transgranulares de partículas $>2\text{mm}$ para $q26M8$ e $q26M2$ ocorrem em quantidades mais elevadas que os seus respectivos concretos de referência. No caso de $q26Z2$, o valor apresentado na faixa correspondente a $>2\text{mm}$ foi ligeiramente menor que a referência $q26A2$. Somente as partículas fraturadas com tamanhos entre 0,5mm e 2mm apresentaram-se em maior número.

O resultado ideal seria aquele em que, na Tabela 6.8, as somas das fraturas transgranulares $>2\text{mm}$ e $<2\text{mm}$ fossem iguais em todos os concretos. De todo modo, verifica-se que quantidades de fraturas transgranulares dos concretos contendo agregados eutéticos foram próximas, ou superiores, a suas respectivas referências. Acredita-se, a análise feita seja suficiente para se considerar que os agregados eutéticos estejam interferindo fortemente no resultado de energia de fratura.

Tabela 6.8: Concentração planar (partículas/cm² de área projetada de fratura) de agregados fraturados transgranularmente e intergranularmente para os concretos da série Andreasen q=0,26 (amostragem para apenas 1 corpo de prova para cada composição, analisado 2 vezes pelo mesmo observador).

	Transgran >2,0mm (part/cm ²)	2,0mm> Transgranular >≈0,5mm (part/cm ²)	Intergran >2,0mm (part/cm ²)
q26A8	0,6	1,3	0,2
q26M8	1,7	2,0	0,7
q26A2	0,4	4,9	0,2
q26M2	1,2	8,1	0,1
q26Z2	0,3	7,1	0,5

Obs. Nos concretos q26M8, q26M2 e q26Z2 foram contabilizados somente os agregados eutéticos

Nas Figuras 6.33 a 6.35, encontram-se fotos de alguns exemplos de fraturas transgranulares e intergranulares. Estas figuras são mostradas para que se possa ter noção de como os agregados fraturados podem ser distinguidos entre os casos trans e intergranulares.

Observando-se a fratura desses agregados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), percebe-se uma natureza completamente distinta entre os agregados de alumina eletrofundida e eutéticos eletrofundidos. Nas Figuras 6.36 e 6.37 podem ser visualizadas, respectivamente, as fraturas transgranulares e intergranulares da alumina eletrofundida branca.

É notável que um agregado de alumina eletrofundida apresente superfícies de fratura planas, no caso transgranular. Já o caso intergranular apresenta uma superfície com resquícios de matriz. De acordo com Bradt e Harmuth [72], uma maior quantidade de fraturas transgranulares pode indicar uma natureza frágil das cerâmicas refratários. Na Tabela 6.8, a soma total das

concentrações de fraturas transgranulares é maior para q26A2 do que para q26A8. De fato, q26A8 apresentou maior energia de fratura.

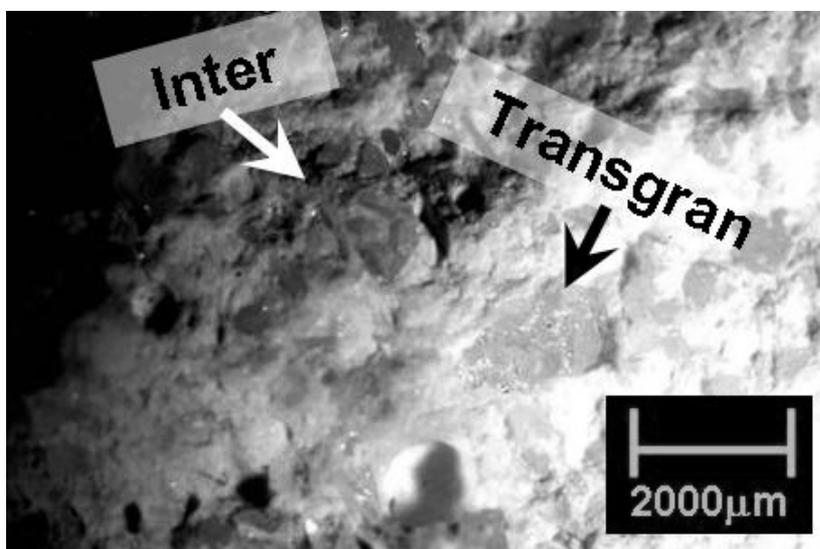


Figura 6.33: Fotografia fraturas transgranular e intergranular de agregado de alumina eletrofundida branca do concreto q26A2.

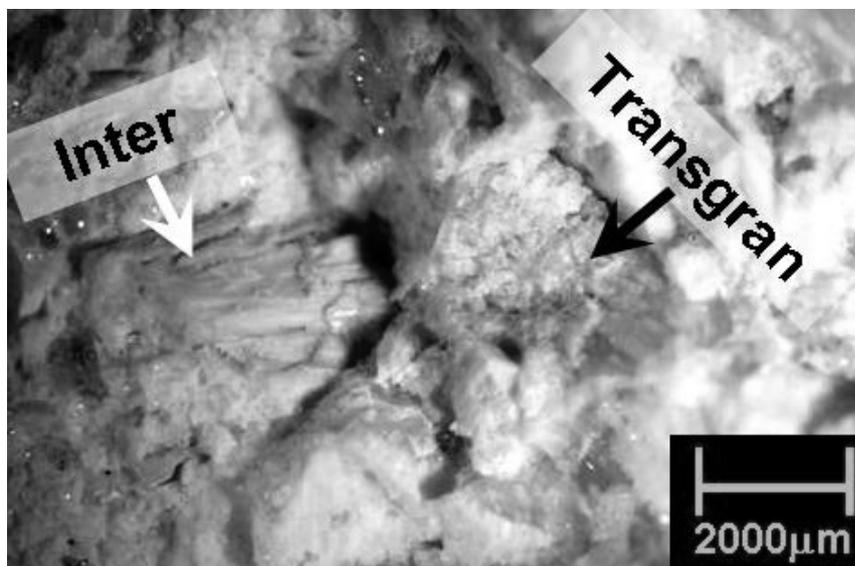


Figura 6.34: Fotografia de fraturas transgranular e intergranular de agregado eletrofundido de mulita-zircônia do concreto q26M8.

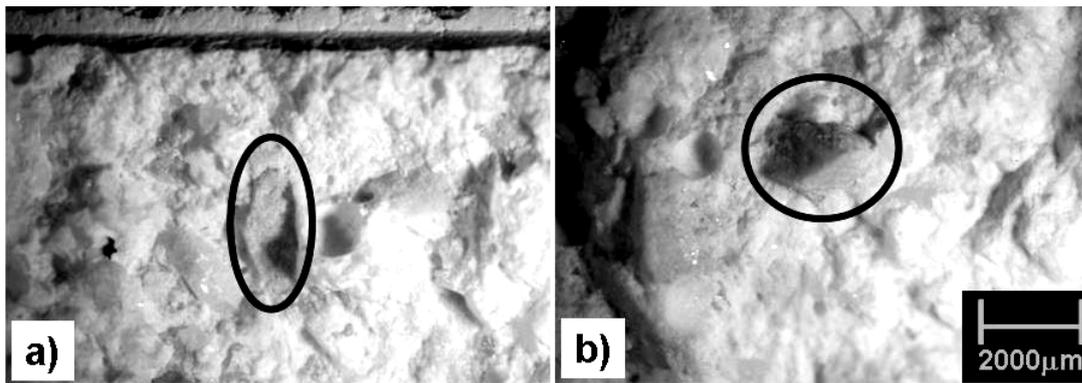


Figura 6.35: Fotografia de exemplos de fratura a) transgranular e b) intergranular de agregado eletrofundido de alumina-zircônia do concreto q26Z2.

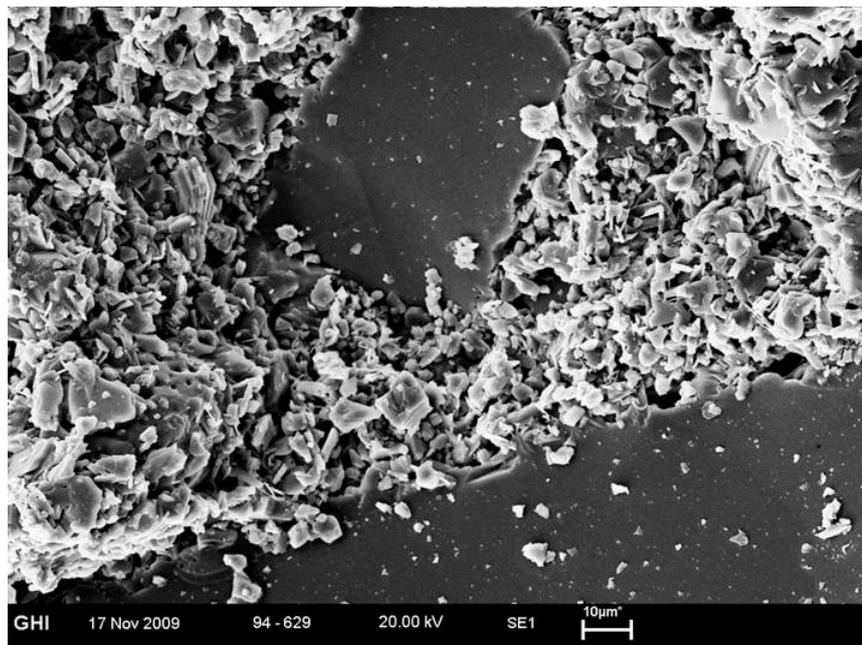


Figura 6.36: Foto obtida por MEV de fratura transgranular de agregados de alumina eletrofundida branca cercada de matriz no concreto q26A8

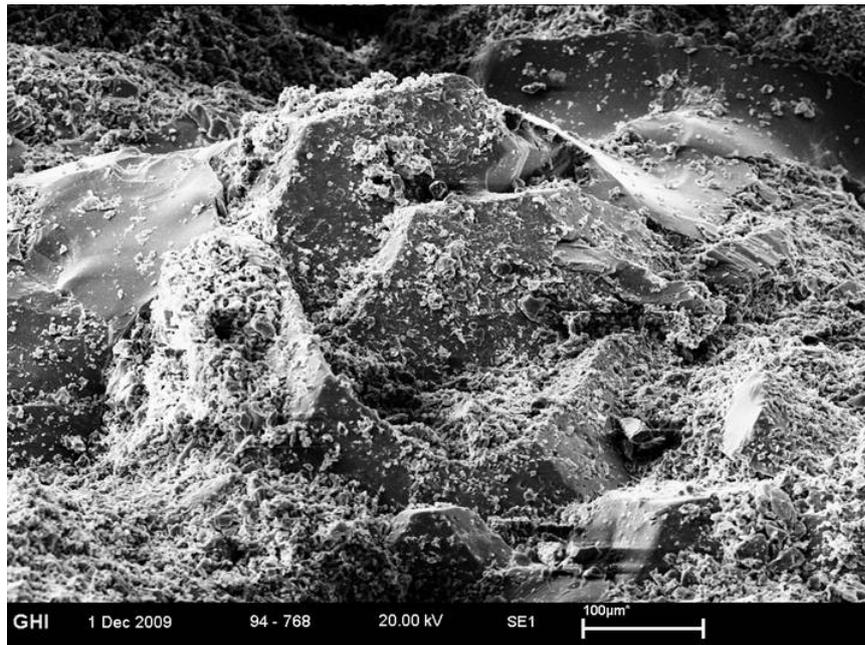


Figura 6.37: Foto obtida por MEV de fratura intergranular de agregado de alumina eletrofundida branca cercada de matriz no concreto q26A8.

Todavia, para o presente trabalho, as fraturas transgranulares em q26A8 e q26A2 não discriminam os agregados que participaram do efeito “ponte”. Além disso, apenas foi possível a contabilização, em estereoscópio, de algumas faixas de tamanhos de partículas. Desse modo, uma afirmação sobre a fragilidade desses concretos baseando-se, somente, no número de fraturas transgranulares observadas seria superficial ou impreciso.

Diferentemente dos agregados de alumina eletrofundida branca nos concretos de referência, as fractografias dos agregados eutéticos evidenciam um relevo de grande complexidade. Isto pode ser observado nas figuras seguintes (Figura 6.38 a 6.43).

Na Figura 6.38, observam-se quatro grandes bastões fraturados de mulita-zircônia. Esses bastões podem até ser observados macroscopicamente, como é mostrado na Figura 6.39, em que o agregado fraturado de mulita-zircônia eletrofundida apresenta uma textura semelhante a um feixe de bastões.

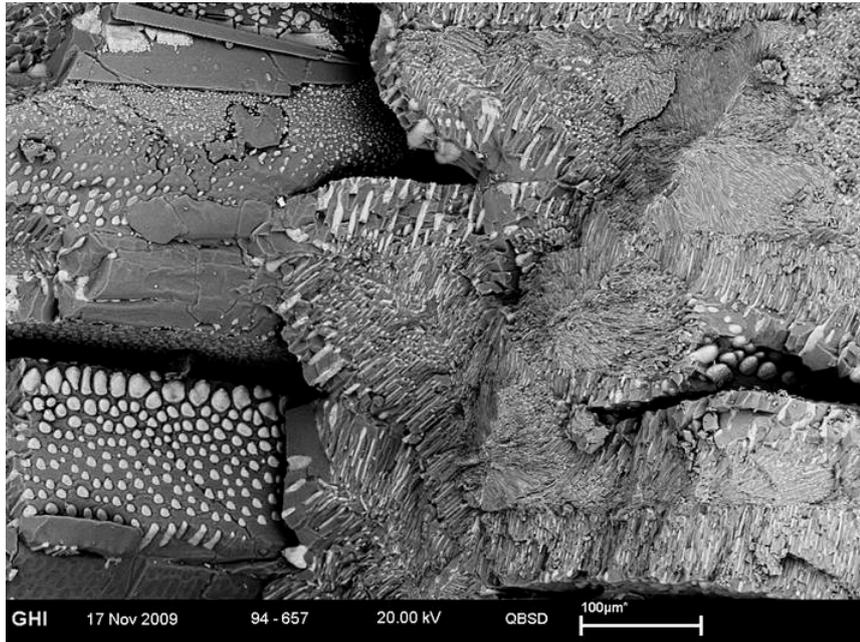


Figura 6.38: Observação em MEV (modo elétrons retroespalhados) de agregado eletrofundido eutético de mulita-zircônia fraturado transgranularmente para o concreto q26M2.

Devido a foto da Figura 6.38 ter sido obtida na condição de modo elétrons retroespalhados, pode-se distinguir a fase zircônia (mais clara) da mulita (acinzentada). Uma análise em maior resolução (Figura 6.40 e 6.41) evidencia que a trinca se propagou através de um grande número de interfaces, promovendo a fratura da fase de mulita e de zircônia. A zircônia aparece como finos bastões de secção circular que tanto se fraturam como se destacam de sua matriz mulítica, inclusive, deixando um espaço na forma de canaleta na matriz mulítica.

Percebe-se, assim, que processos de fratura diversos podem ocorrer no interior desses agregados eutéticos eletrofundidos de mulita-zircônia, o que explica a elevada energia de fratura de q26M8, q31M8, q26M2 e q31M2, em relação aos seus respectivos concretos de referência.

Similarmente, para os concretos contendo agregados de alumina-zircônia, microestruturas complexas foram observadas nas quais, certamente, houve um consumo elevado de energia para a propagação de trincas.



Figura 6.39: Agregado eletrofundido de mulita-zircônia fraturado transgranularmente observado em estereomicroscópio. Textura de “feixe de bastões”.

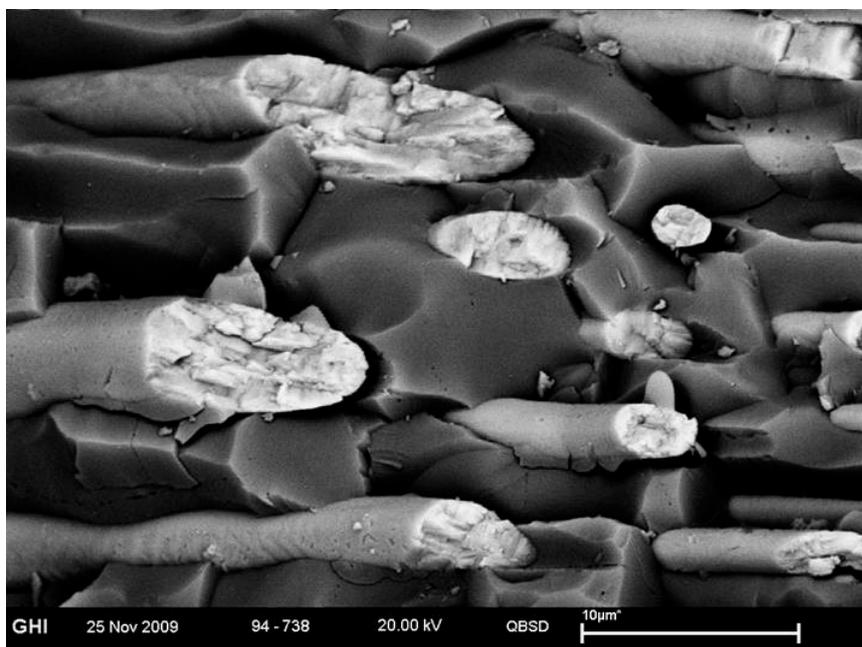


Figura 6.40: Bastões de zircônia (fase mais clara) fraturadas, envolvidos em matriz de mulita, também fraturada no material.

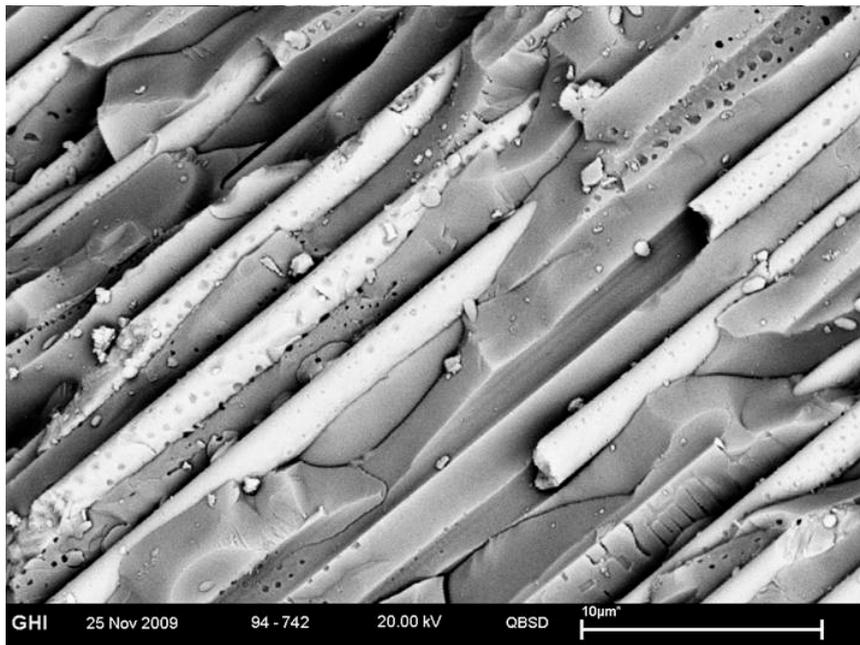


Figura 6.41: Bastões de zircônia (fase clara) destacada da sua matriz de mulita. Notar o formato dos espaços vazios na matriz mulítica na forma de canaletas deixadas pelos bastões destacados.

Como evidência disso, nota-se na Figura 6.42 que a fratura do agregado resultou na liberação de uma elevada área superficial. Na Figura 6.43, a mesma imagem da Figura 6.42 é mostrada no modo elétrons retroespalhados, para que se tenha noção da distribuição das fases.

Para se detalhar mais as características da microestrutura eutética de alumina-zircônia desses agregados, a Figura 6.44 mostra uma foto obtida por microscopia óptica, evidenciando que a alumina (cinza escuro) está cercada por zircônia (fase de cor mais clara). Esta foto seria análoga a um corte transversal do agregado da Figura 6.43, respeitando a escala, inclusive.

Uma foto com maior resolução da Figura 6.43 é mostrada na Figura 6.45. Trata-se de uma lacuna deixada por um cristal de alumina que se destacou da fase de zircônia dos seus arredores, deixando uma camada descontínua de zircônia. Este é um exemplo claro de que ocorreu uma fratura intergranular dentro do agregado eutético de alumina-zircônia.

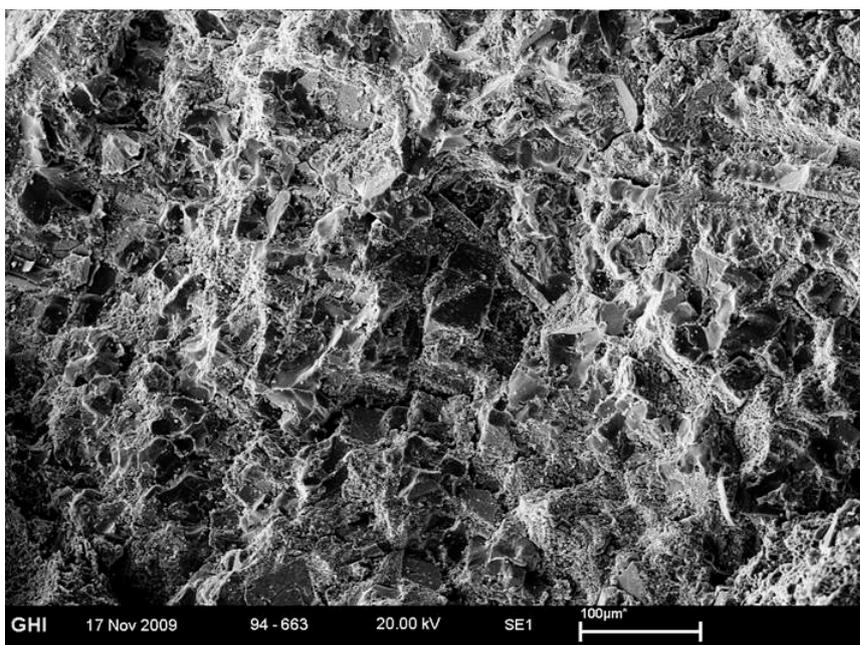


Figura 6.42: Fractografia de agregado eletrofundido eutético de alumina-zircônia (fratura de q26Z2 já sinterizado) observado por microscopia eletrônica de varredura em modo elétrons secundários.

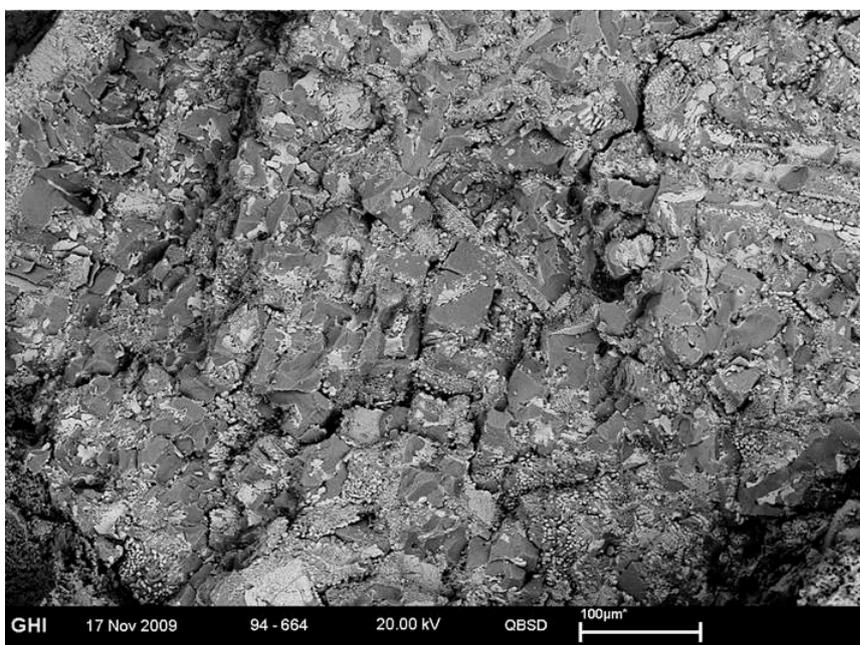


Figura 6.43: Fractografia de agregado eletrofundido eutético de alumina-zircônia (fratura de q26Z2 já sinterizado) analisado por

microscopia eletrônica de varredura em modo elétrons retroespalhados.

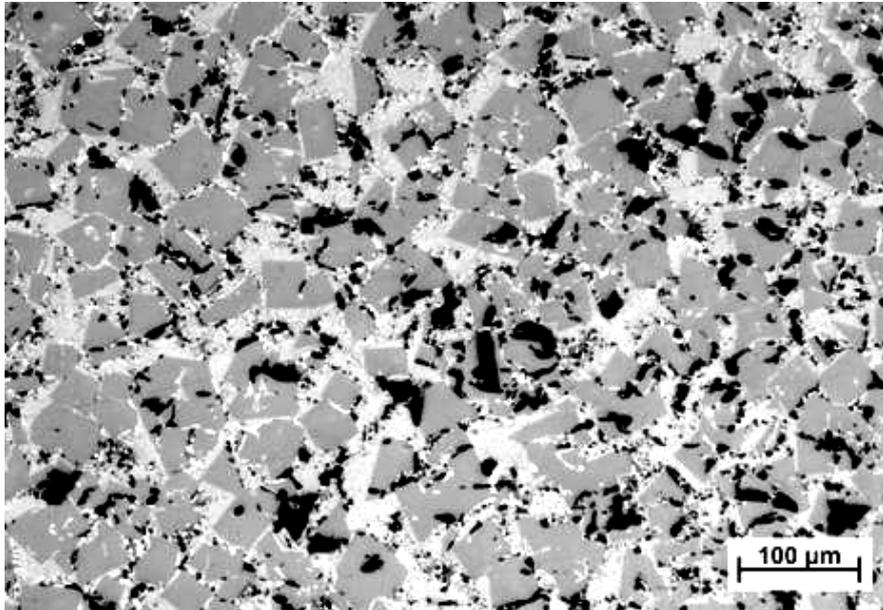


Figura 6.44: Foto de superfície polida de agregado eletrofundido eutético de alumina-zircônia (agregado obtido diretamente da fonte de matéria-prima e, portanto, não sinterizado no concreto).

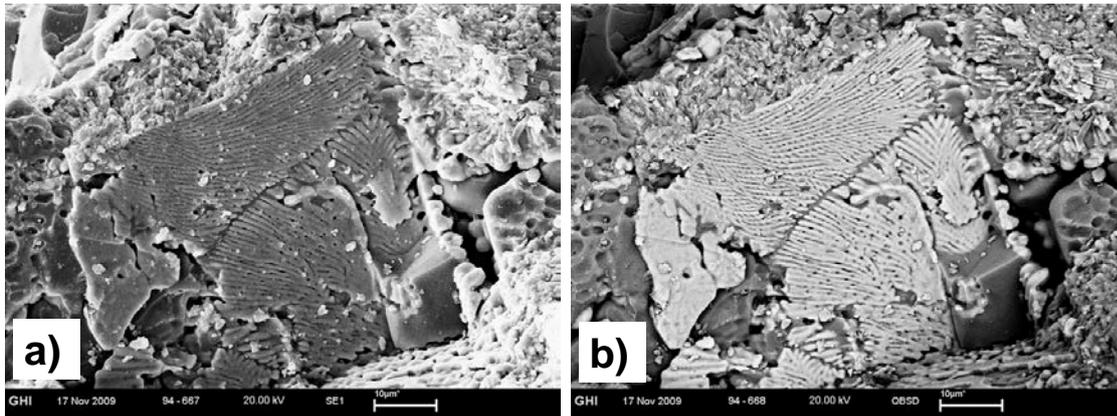


Figura 6.45: Evidência de destacamento de cristal de alumina dos seus arredores de fase de zircônia. a) Relevo da fratura revelado pelo modo elétrons secundários. b) Em modo elétrons retroespalhados, aparece a fase de zircônia (tom bem claro) preenchendo os arredores do suposto cristal de alumina destacado.

Outra fractografia interessante é a da Figura 6.46, que mostra um bastão de alumina que se destacou da fase de zircônia dos arredores.

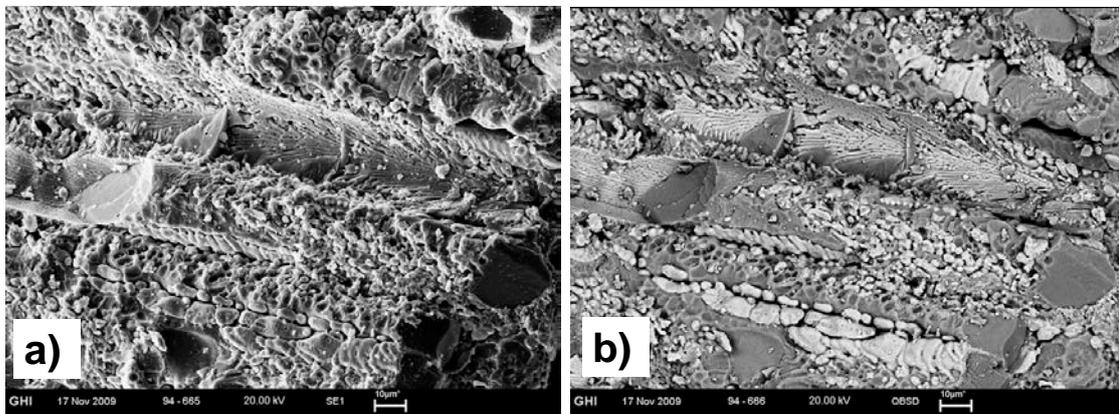


Figura 6.46: Evidência de rompimento e destacamento de parte de um cristal de alumina na forma de bastão com fase de zircônia aos arredores. a) Modo elétrons secundários revelando o relevo da fratura. b) Modo elétrons retroespalhados contrastando as fases, em que a porção cinza escuro é alumina e a branca zircônia.

Como conclusões, verifica-se que os agregados eutéticos podem contribuir com o aumento da energia de fratura do material, uma vez que a fractografia destes revelam elevadas áreas superficiais resultante de um complexo processo de propagação de trinca no seu interior. O mesmo não se observa ao caso da alumina eletrofundida branca. A microestrutura eutética parece mostrar-se como uma efetiva barreira a propagação de trinca, caso seja promovida a fratura tipo transgranular.

A seguir, é feita a análise da caracterização macroestrutural dos concretos, de modo a se esclarecer algumas questões ainda não abordadas nas seções anteriores, em relação às propriedades mecânicas dos concretos.

6.7.1 Caracterização dos refratários por macrofotografia

A caracterização por macrofotografia pode esclarecer algumas questões ainda não justificadas até este ponto. Por exemplo, a configuração de trincas

no material após o choque térmico e, o motivo da variação de MOR e E logo após a sinterização dos concretos contendo agregados eutéticos em relação aos concretos de referência. As observações tiveram foco nos concretos $q=0,26$. As fotos de secção transversal dos corpos de prova com formato de barra prismática foi realizada em um equipamento de cortes tipo “cutt-off” (Arotec COR80) utilizando-se uma serra adiamantada (Tyrolit SD9038), sob rotação de 3430rpm.

Na Figura 6.47, tem-se a macrofotografia nas condições antes e depois do choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para $q26A8$. Pode-se observar uma grande diferença entre ambas as situações, em que uma grande quantidade de trincas é revelada na superfície do corpo de prova após o choque térmico.

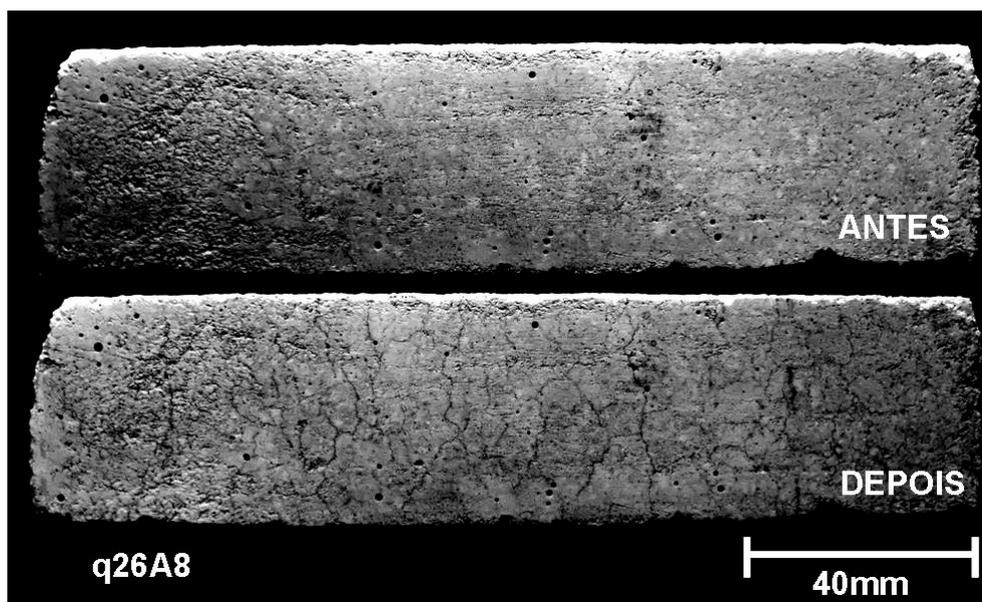


Figura 6.47: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto $q26A8$ antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

A observação da secção transversal do corpo de prova, na Figura 6.48, indica um perfil ligeiramente distinto do que se observa na superfície. A concentração de trincas é aparentemente menor. O motivo pode ser o fato das trincas se propagarem em três dimensões, e as mesmas não precisarem, necessariamente, caminhar em linha reta na direção do interior do corpo de

prova. Com isso, o corte transversal acaba revelando somente alguns dos defeitos.

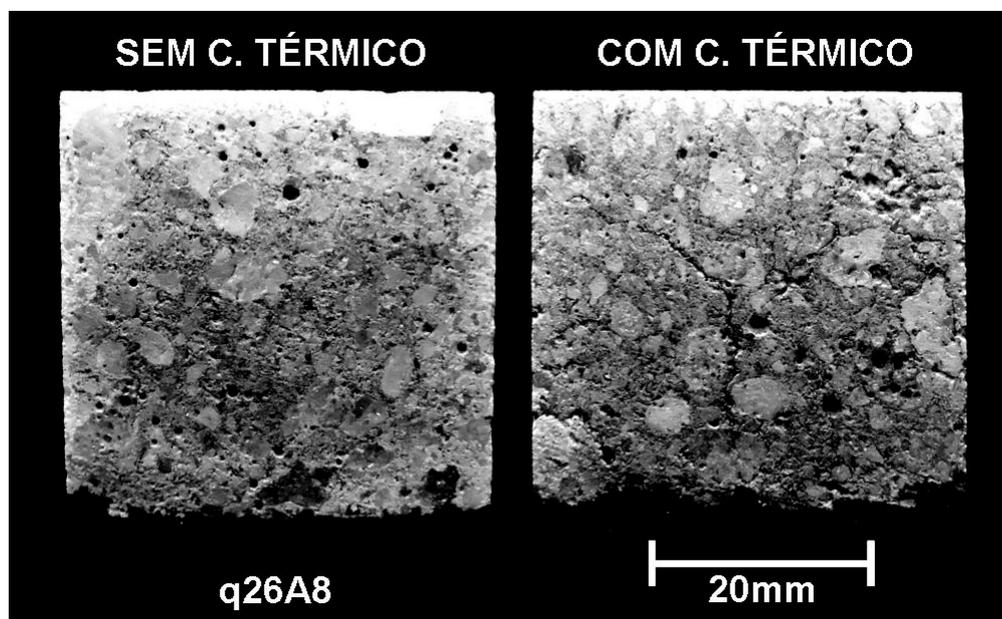


Figura 6.48: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26A8 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

As trincas da secção transversal da Figura 6.48 são longas, se comparadas à espessura/largura do corpo de prova. Provavelmente, elas foram responsáveis pelo baixo MOR-retido (Figura 6.28) após o choque térmico. Observando-se, agora, a Figura 6.49 e a Figura 6.50, as diferenças encontradas entre as situações “antes” e “depois” do choque térmico para q26A8 não ocorre para q26M8. Nota-se que q26M8 já apresenta muitas trincas logo após a sinterização. Esta é a razão pela qual sua resistência mecânica e módulo de Young são os menores dentre todos, antes mesmo de se efetuar o choque térmico (valores na Tabela 6.1 e Tabela 6.2, subseção 6.2.1).

Pela técnica de macrofotografia, não foram percebidas um aumento no número de trincas entre as condições antes e depois do choque térmico em q26M8. Na realidade, o dano não é perceptível visualmente nessa escala. Na Figura 6.50, algumas trincas são evidentes ao redor de alguns agregados

grandes (agregados de mulita-zircônia). Isto pode estar sendo causado pela expansão térmica anisotrópica dos mesmos em relação à matriz do concreto.

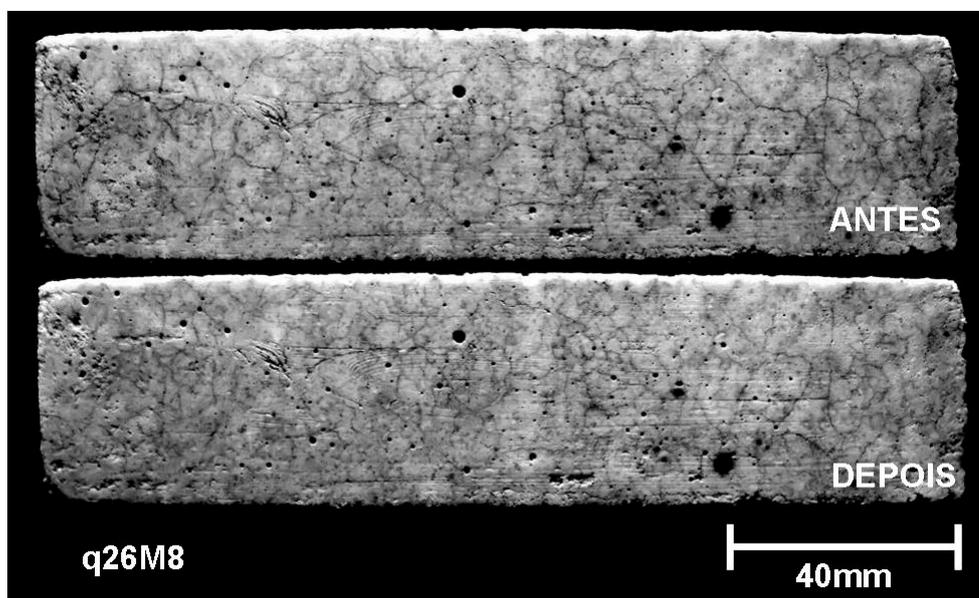


Figura 6.49: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26M8 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

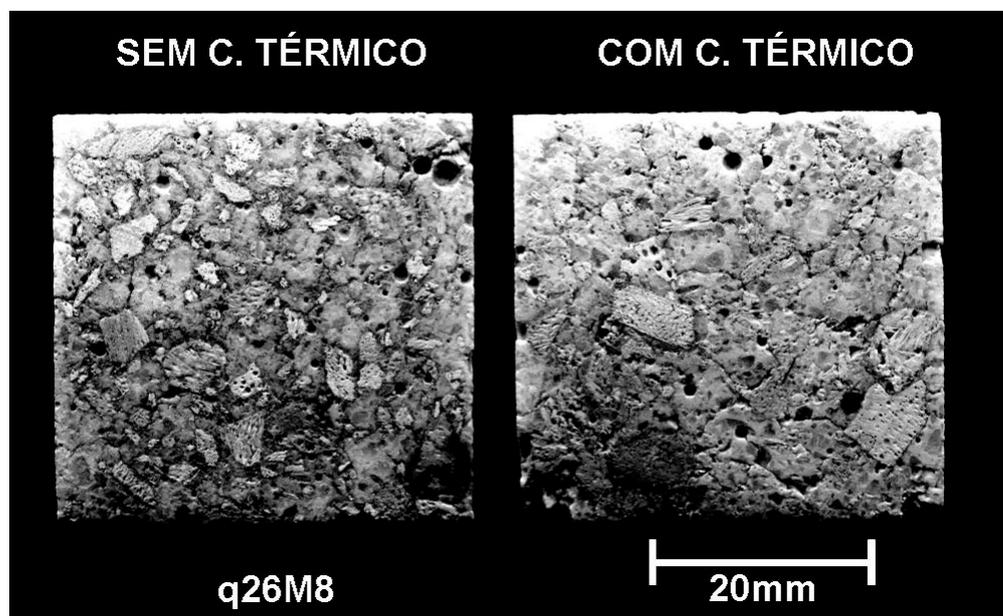


Figura 6.50: Macrofotografia da seção transversal do corpo de prova prismático de q26M8 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Observando-se o material q26A2, o mesmo apresenta aspectos muito semelhantes ao de q26A8, conforme se pode observar na Figura 6.50 e 6.51.

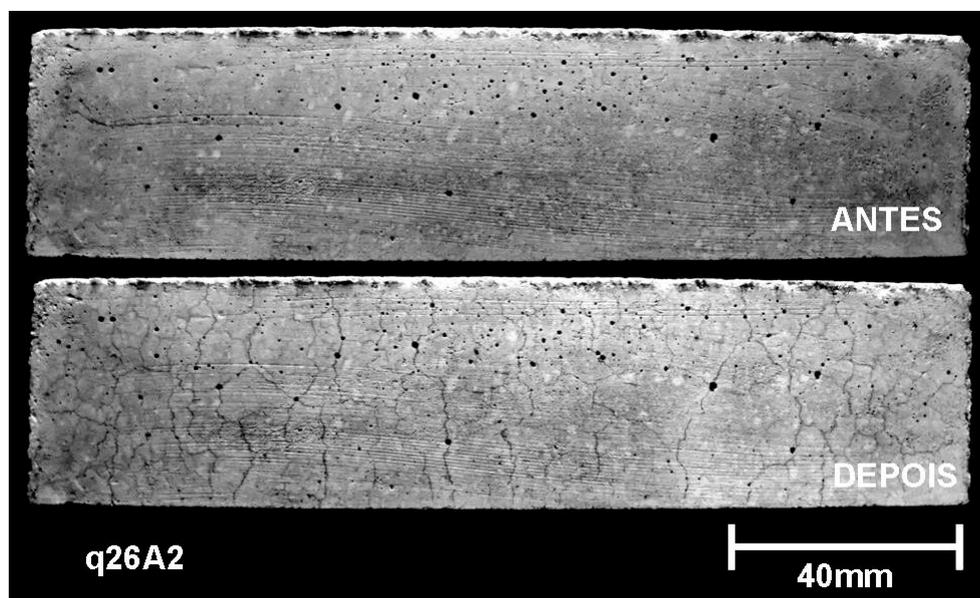


Figura 6.51: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26A2 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

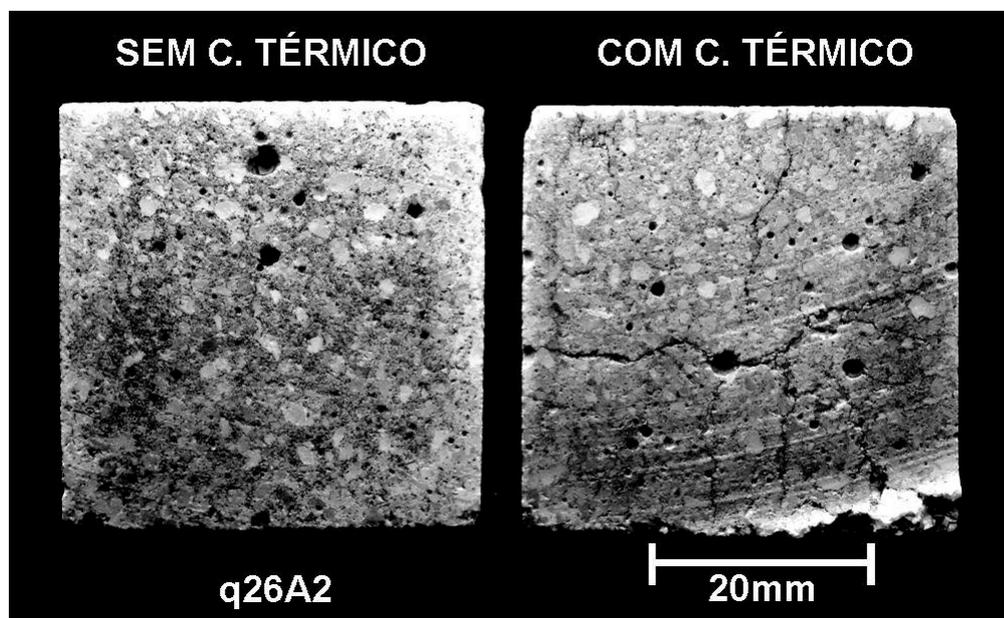


Figura 6.52: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26A2 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Na secção transversal do corpo de prova de q26A2 mostrado na Figura 6.51, observa-se que algumas trincas originadas na superfície se propagaram até a região central. Assim como em q26A8, as trincas são longas se comparadas com a espessura/largura do corpo de prova.

Para o concreto q26M2, Figura 6.52, a observação superficial do corpo “antes” e “depois” do choque térmico é análoga a q26M8. No entanto, na comparação entre as secções transversais do corpo danificado e sem dano (Figura 6.53), algumas diferenças foram percebidas. Na condição “sem choque térmico”, o concreto q26M2 não apresenta um dano tão evidente como na superfície do corpo.

Ao se aplicar o choque térmico em q26M2, foi percebido, claramente, que trincas maiores se propagaram a partir da superfície em direção ao interior do corpo (indicado com uma seta branca). Trincas como esta foram observadas em outras secções transversais feitas por outros cortes. Como a microestrutura de q26M2 é tenaz, a trinca se ramificou, não sendo tão profunda como ocorreu para q26A2. Esta é uma boa evidência de que a microestrutura de q26M2 é mais tenaz que a de q26A2, sendo este fato um benefício ganho pelo uso dos agregados eutéticos.

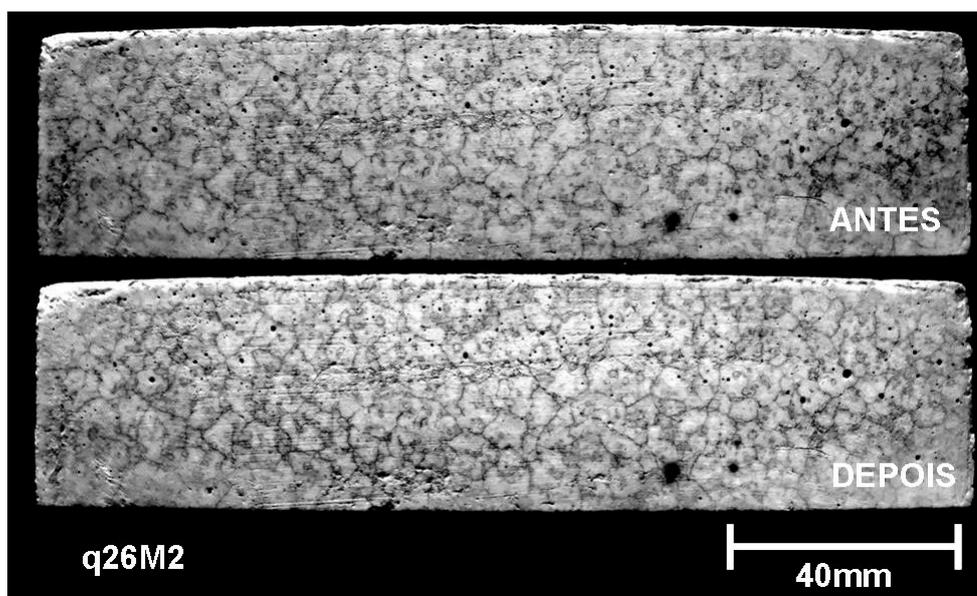


Figura 6.53: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26A2 antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

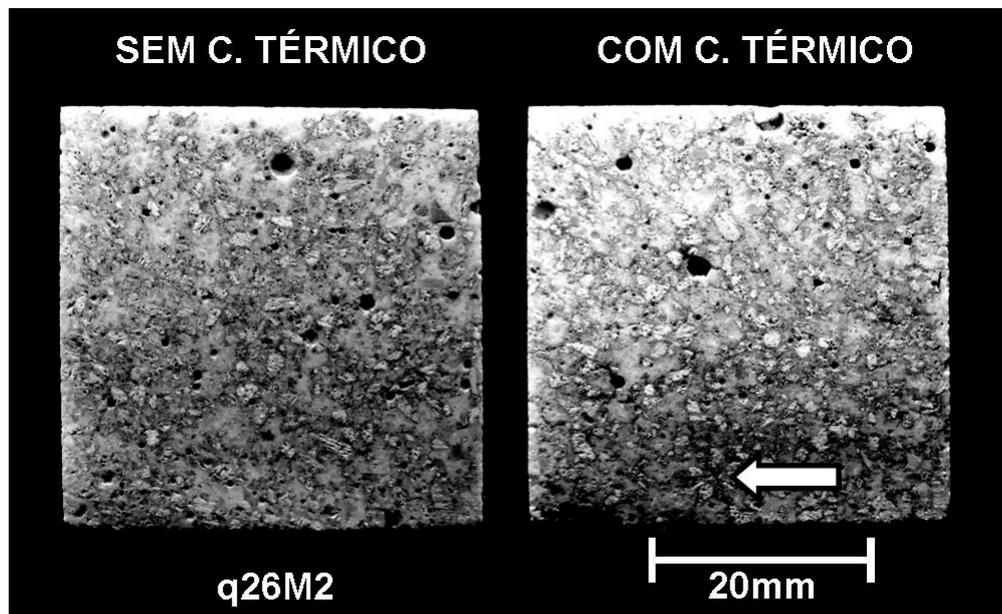


Figura 6.54: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26M2 (não polido) antes e após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.

Seria de se esperar que propagações de trincas como de q26M2, durante o choque térmico, aumentem a concentração de defeitos no material, de modo que isto se reflita na diminuição do seu módulo de Young. Já no concreto q26A2, como as trincas são pouco ramificadas, a variação dessa concentração de defeitos não seria tão elevada como em q26M2, mas, por serem longas, uma resistência mecânica mais baixa seria observada. De fato, isto ocorreu, conforme os gráficos nas Figuras 6.55 e 6.56. O concreto q26A2 possui o maior módulo de Young entre todos, mas possui o menor módulo de ruptura após o choque térmico.

Na condição “antes do choque térmico”, apesar do módulo de ruptura de q26M2 ser menor que q26A2, o seu valor passa a ser o maior de todos após o choque térmico. A mesma inversão de posições é observado para o q26M8 em relação ao q26A8. Aliás, é interessante se observar que todos os concretos contendo agregados eutéticos resultaram em módulos de ruptura maiores que suas respectivas referências após 1 ciclo de choque térmico, mas os valores de E foram os mais baixos.

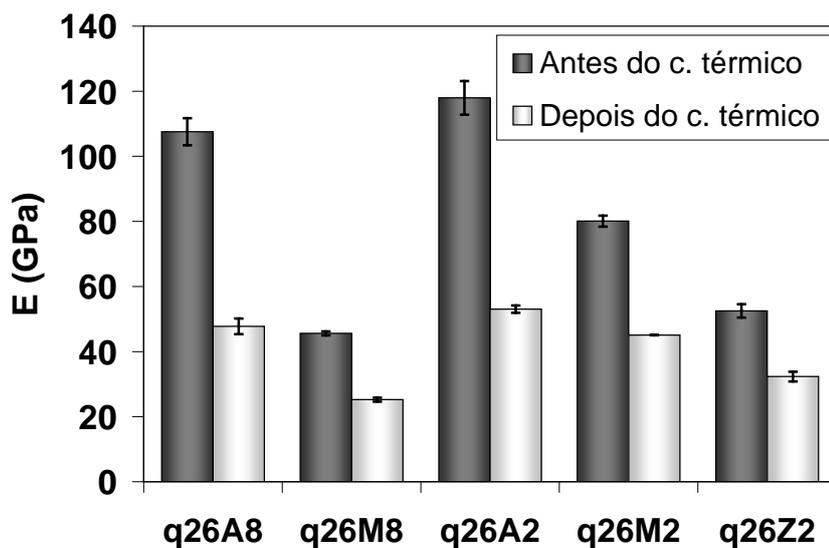


Figura 6.55: Valores do módulo de Young dos concretos da série Andreasen $q=0,26$, cujos corpos de prova prismáticos possuem $W=40\text{mm}$. O choque térmico foi aplicado sob $\Delta T=800^\circ\text{C}$.

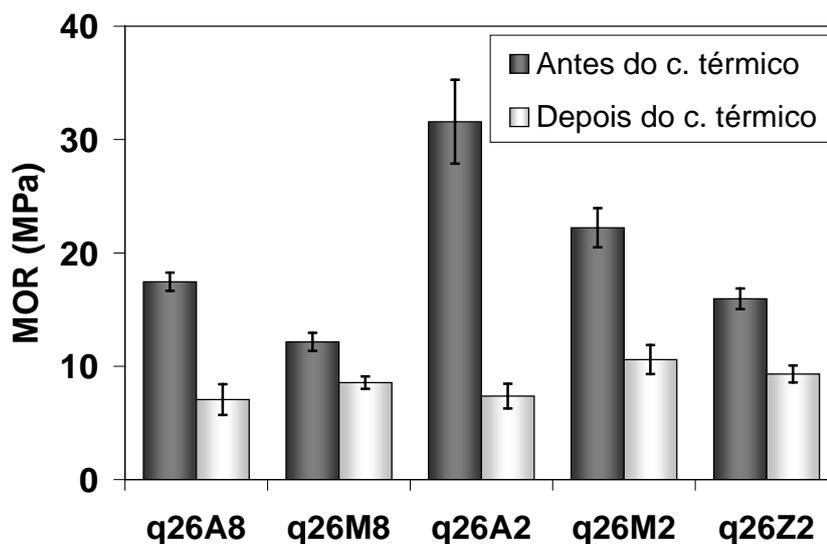


Figura 6.56: Valores do módulo de ruptura dos concretos da série Andreasen $q=0,26$, cujos corpos de prova prismáticos possuem $W=40\text{mm}$. O choque térmico foi aplicado sob $\Delta T=800^\circ\text{C}$.

Com isso, pode-se compreender o resultado observado na seção 6.2.1 em que o E-retido de q26A2 (Figura 6.3), após o choque térmico de $\Delta T=400^\circ\text{C}$, foi superior a de q26M2, mas o MOR-retido foi inferior. Isto se deveu a variação

da concentração de defeitos ser mais elevada que o crescimento do maior tamanho de defeito.

Prosseguindo-se com as análises das macrofotografias, as imagens obtidas para o concreto q26Z2 não permitiram se distinguir, com clareza, os sinais de trincamento causados pelo choque térmico, devido ao concreto já apresentar muitas trincas logo após seu tratamento térmico de sinterização. Isto pode ser visto na Figura 6.57 e 6.58.

Nesse sentido, a análise de q26Z2 foi semelhante àquela realizada ao concreto q26M8. A observação da secção transversal revela muitas trincas nos arredores dos agregados (seja antes ou depois do choque térmico), provavelmente devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre agregado e matriz.

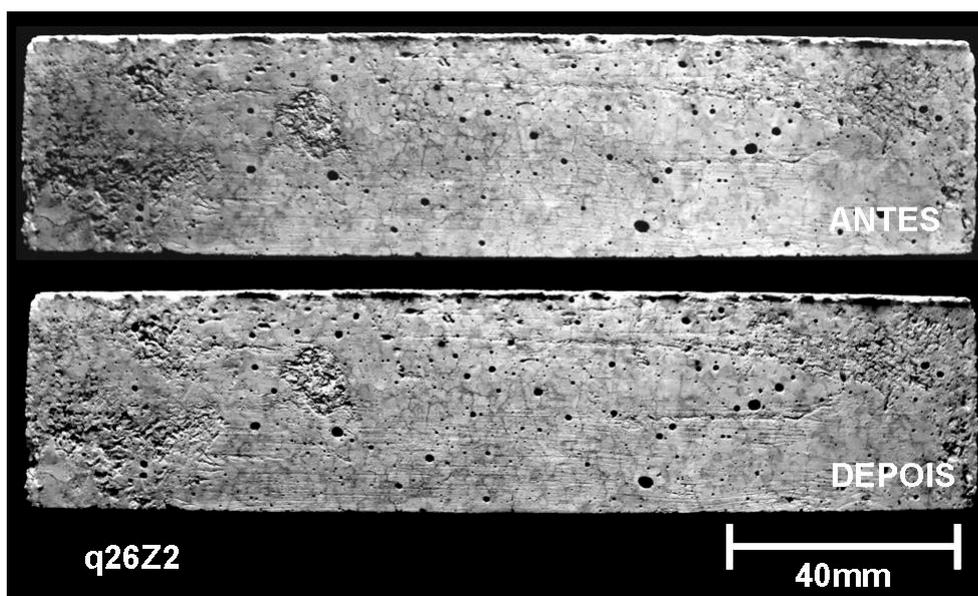


Figura 6.57: Macrofotografia de um corpo de prova do concreto q26Z2 antes e após o choque térmico.

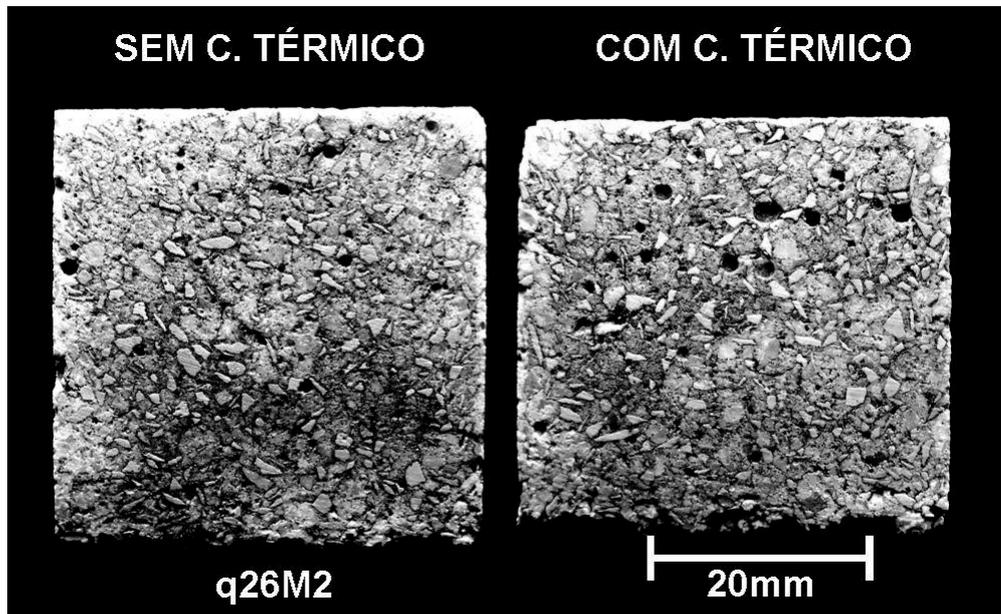


Figura 6.58: Macrofotografia da secção transversal do corpo de prova prismático de q26Z2 (não polido) antes e após o choque térmico.

Além da diferença no coeficiente de expansão térmica entre as fases, e entre agregado e matriz, acredita-se que a zircônia contida no próprio agregado esteja contribuindo para a geração de defeitos durante o tratamento térmico de sinterização dos concretos.

De acordo com as informações fornecidas pelo próprio fabricante, a fase da zircônia dos agregados de mulita-zircônia (na condição “como recebida”) encontra-se na forma monoclinica. No caso dos agregados de alumina-zircônia, foi informado que 70 a 75% em peso da fase zircônia se encontra retida na forma tetragonal. Todavia, a análise por difração de raios X dos agregados antes e após o tratamento térmico não revelou a presença da fase zircônia na forma tetragonal, mas sim monoclinica (badeleíta). Isto pode ser visto nas Figuras 6.59 a 6.62. Além da fase zircônia (B ou badeleíta), as outras principais fases foram detectadas, Alumina (C ou coríndon) e Mulita (M).

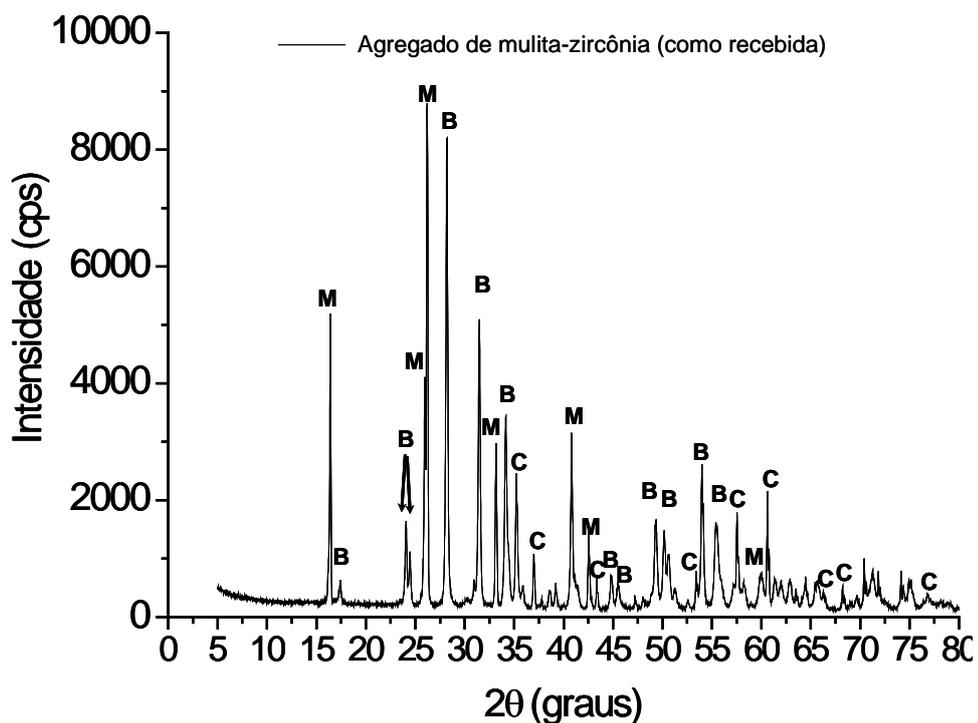


Figura 6.59: Análise por difração de raios X do agregado de mulita-zircônia na condição recebida pelo fabricante.

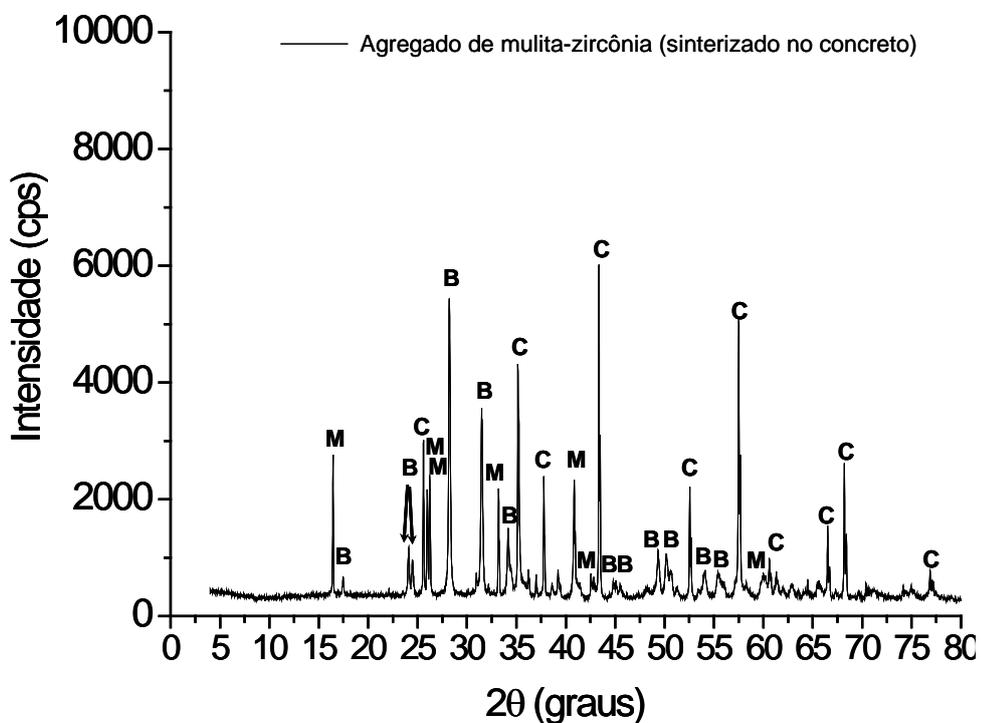


Figura 6.60: Análise por difração de raios X do agregado de mulita-zircônia após a incorporação e sinterização do concreto refratário q26M8.

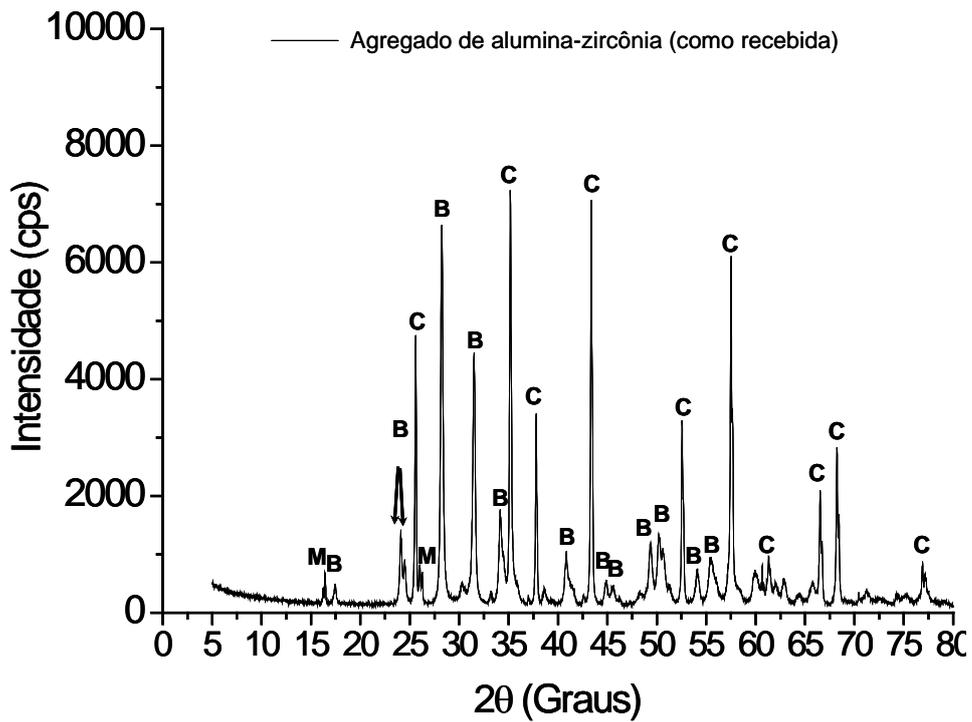


Figura 6.61: Análise por difração de raios X do agregado de alumina-zircônia na condição recebida pelo fabricante.

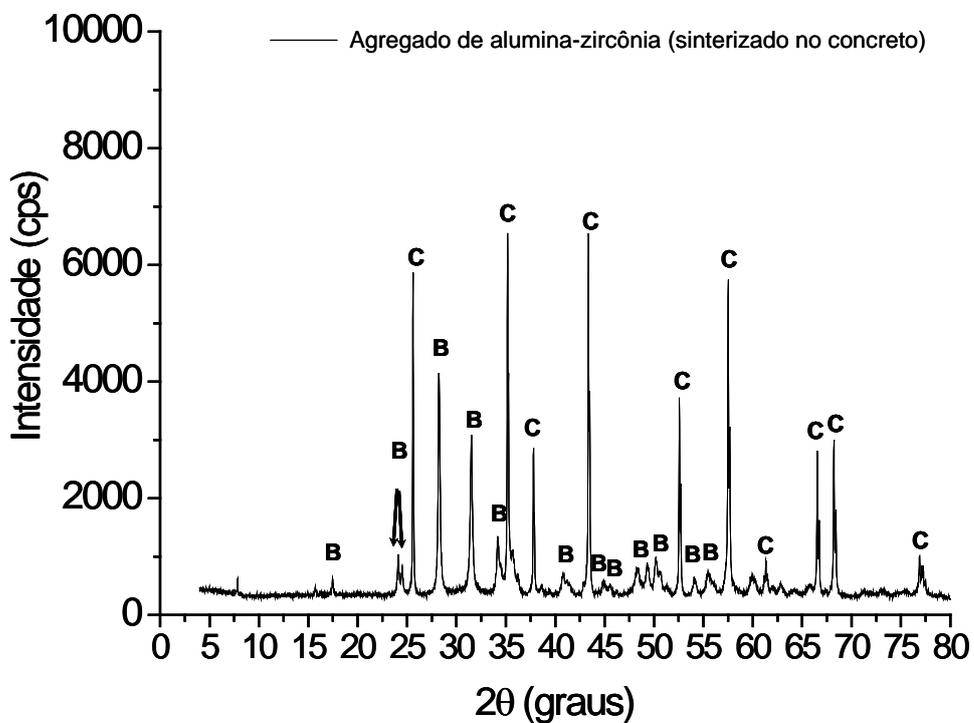


Figura 6.62: Análise por difração de raios X do agregado de alumina-zircônia após a incorporação e sinterização do concreto refratário q26Z2.

Sabe-se que a transformação da zircônia de sua forma monoclinica para a tetragonal é seguida de uma contração volumétrica de 3 a 5% quando o material é aquecido a temperaturas acima de 1170°C [16]. No resfriamento, uma expansão volumétrica de mesma magnitude ocorre devido a transformação de fase reversa, de tetragonal para monoclinica, sendo essa transformação de caráter martensítica (portanto, não-difusiva). No caso, a temperatura de transformação reversa é abaixo de 1000°C, de acordo com Bansal e Heuer [73].

Contudo, essa expansão volumétrica pode ser evitada caso a fase tetragonal seja colocada sob suficiente restrição mecânica por uma outra fase nos seus arredores. A transformação de fase (ou expansão volumétrica) ocorre inevitavelmente se tal restrição for retirada ou aliviada. Essa é uma possível explicação ao fato da análise por difração de raios X não estar detectando a zircônia na forma tetragonal, já que o material precisa ser cominuído para o ensaio.

Uma alternativa para se verificar o suposto efeito de expansão/contração da zircônia foi o ensaio de dilatométrica. Nas Figuras 6.63 a 6.67, encontram-se os ensaios realizados com todos os concretos da série Andreasen q=0,26. Atenção para a legenda: dL/dT é o percentual de expansão em função da temperatura.

Em todos os ensaios de dilatométrica dos concretos contendo agregados eutéticos, notou-se uma mudança de declividade, ou até mesmo retração, em temperaturas entre 1000°C a 1150°C, indicando fortemente que se trata da transformação da zircônia. Para o concreto q26M8, a faixa de temperatura da provável transformação polimórfica de monoclinica para tetragonal foi entre 1107°C a 1130°C; Para q26M2 foi entre 1131°C a 1141°C; Para q26Z2, ocorre entre 1038°C e 1107°C. Além disso, a fluência do corpo de prova, também, é vista nas faixas de temperaturas mais elevadas nas curvas de todos os concretos contendo agregados eutéticos. Acredita-se que este fenômeno esteja associado ao amolecimento de fases amorfas, as quais, provavelmente,

estavam contidas nos agregados. Uma investigação mais apurada sobre a questão da fluência encontra-se na subsecção 6.7.2.

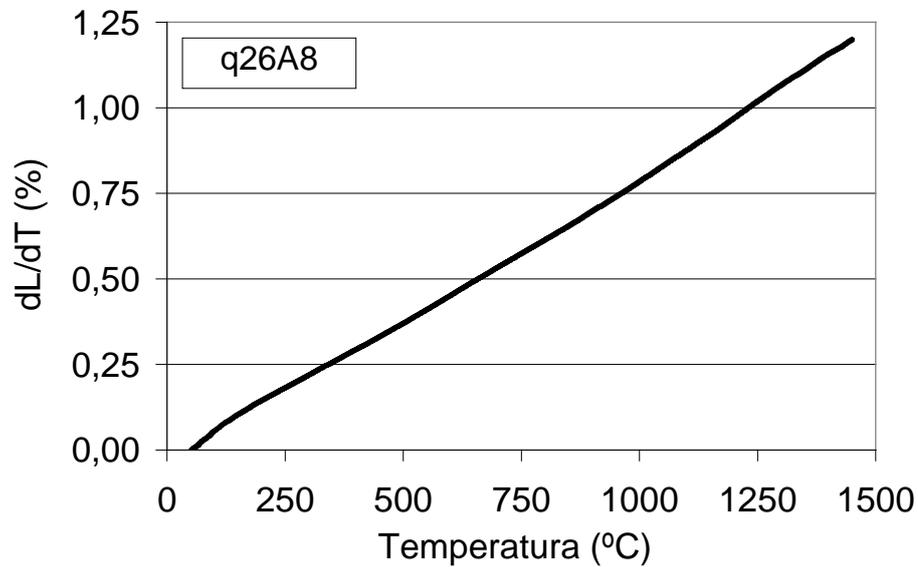


Figura 6.63: Ensaio de dilatométrica do material q26A8 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.

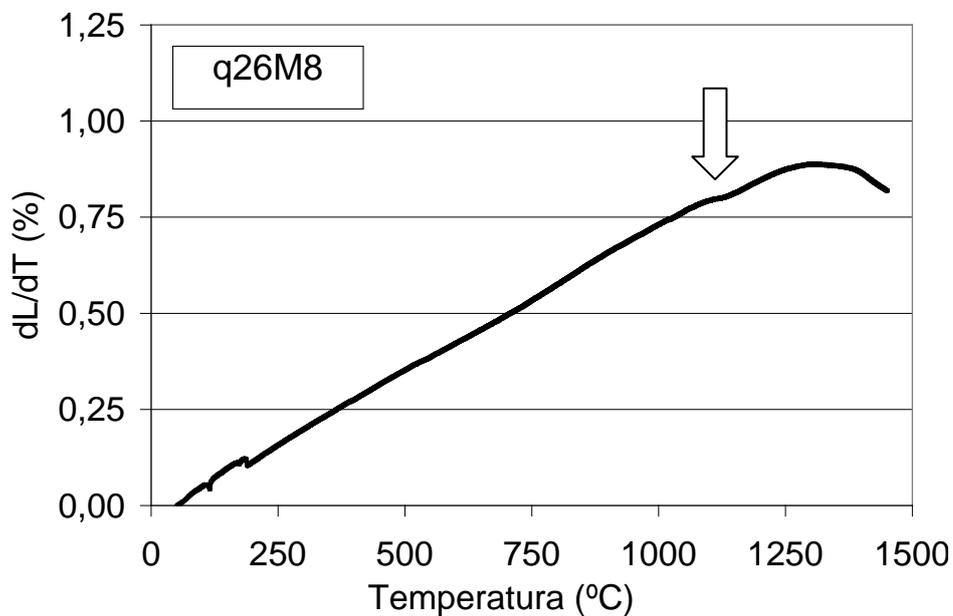


Figura 6.64: Ensaio de dilatométrica do material q26M8 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.

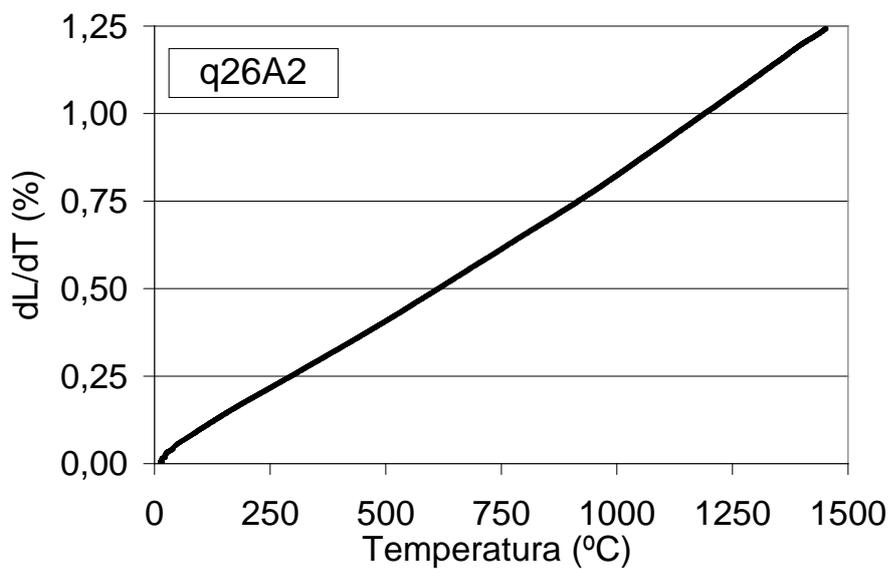


Figura 6.65: Ensaio de dilatometria do material q26A2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.

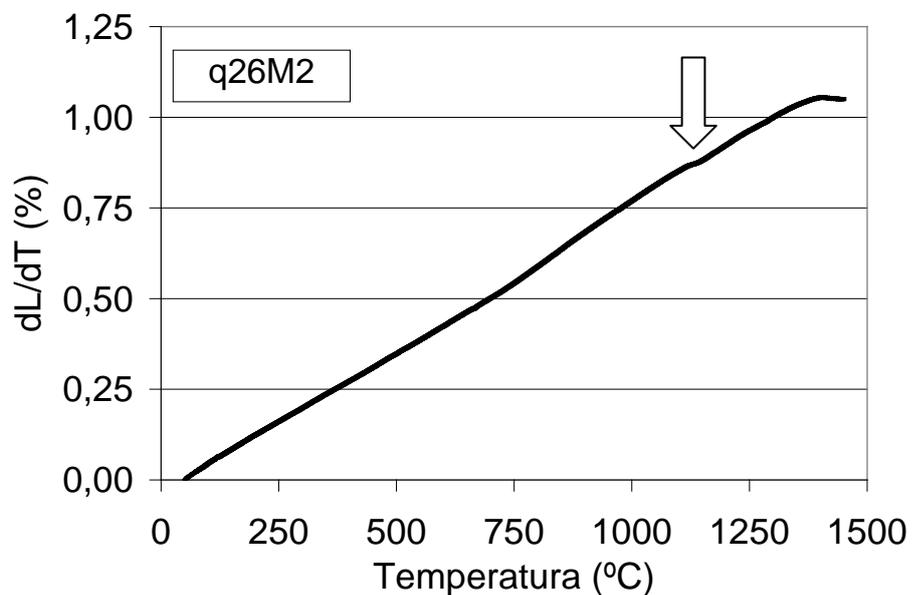


Figura 6.66: Ensaio de dilatometria do material q26M2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.

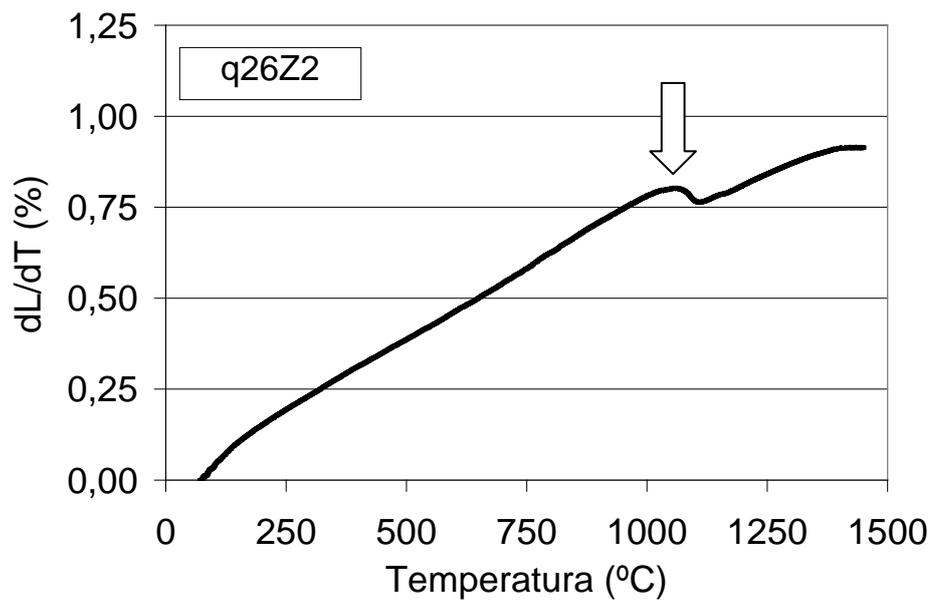


Figura 6.67: Ensaio de dilatométrica do material q26Z2 (sinterizado a 1450° por 10 horas) até 1450°C.

Para a melhor investigação da transformação de fase da zircônia no resfriamento, três ensaios complementares de dilatométrica foram realizados em um dilatômetro convencional para cerâmicas (Orton automatic recording dilatometer). Nesse equipamento, foi possível se registrar a curva de resfriamento das amostras, o que não foi possível no NETZSCH 421. A taxa de aquecimento/resfriamento foi de 2,5°C/min. Os resultados encontram-se na Figura 6.68 a 6.70.

Tanto no aquecimento quanto no resfriamento dos concretos, podem ser percebidas ou mudanças de declividade da curva. Observa-se, também, que as faixas de temperatura de transformação não são coincidentes com os ensaios realizados no equipamento NETZSCH 421. Provavelmente, isto se deve as amostras do dilatômetro convencional serem bem menores (2,54cmx1cmx1cm), ocasionando sensibilidades de medições distintas entre ambos os equipamentos. Aliás, em nenhum dos equipamentos, a suposta transformação da zircônia ocorreu nas temperaturas teóricas (1170°C no aquecimento e 1000°C no resfriamento). O material mais próximo, nesse sentido, foi o q26M2.

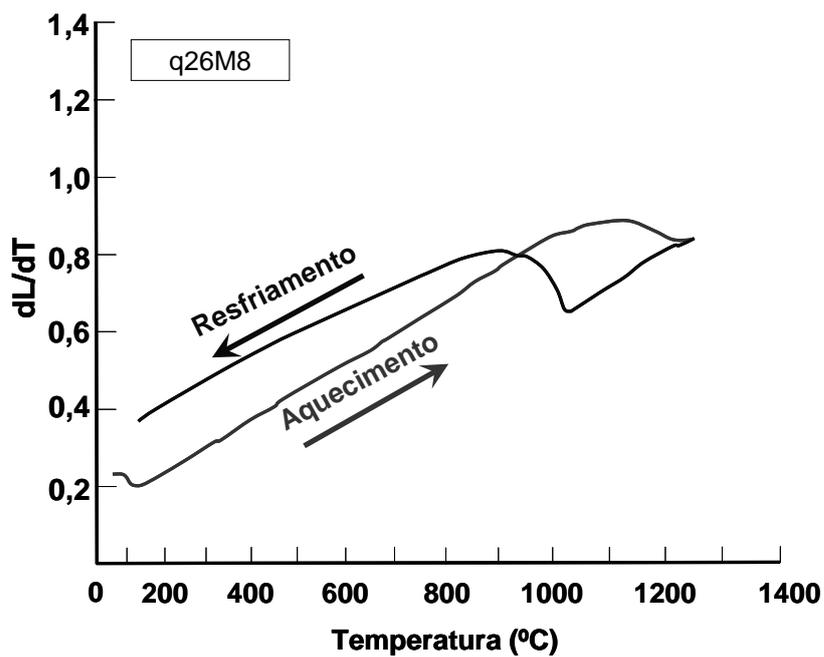


Figura 6.68: Ensaio de dilatometria (curva de aquecimento e resfriamento) de q26M8 sinterizado a 1450°C por 10 horas.

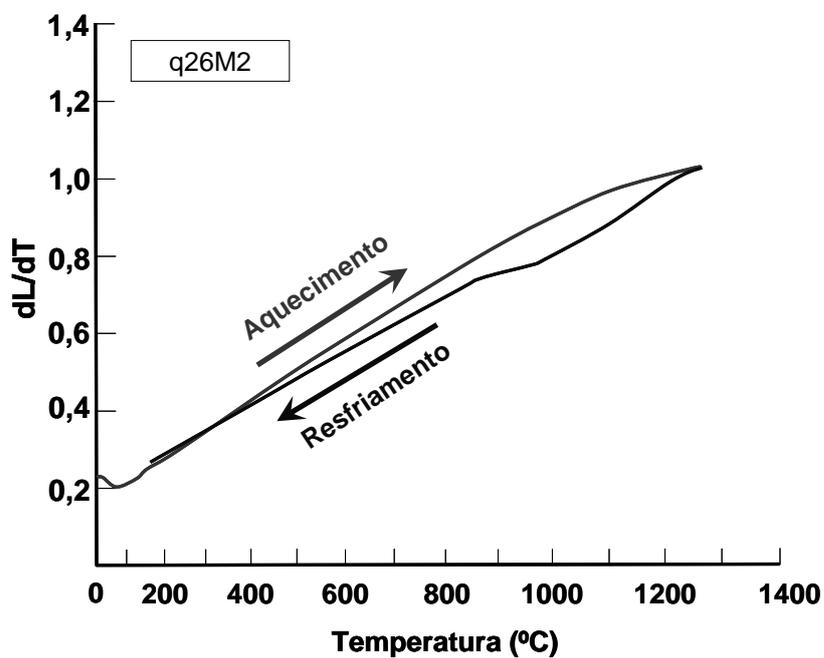


Figura 6.69: Ensaio de dilatometria de q26M2 (curva de aquecimento e resfriamento) sinterizado a 1450°C por 10 horas.

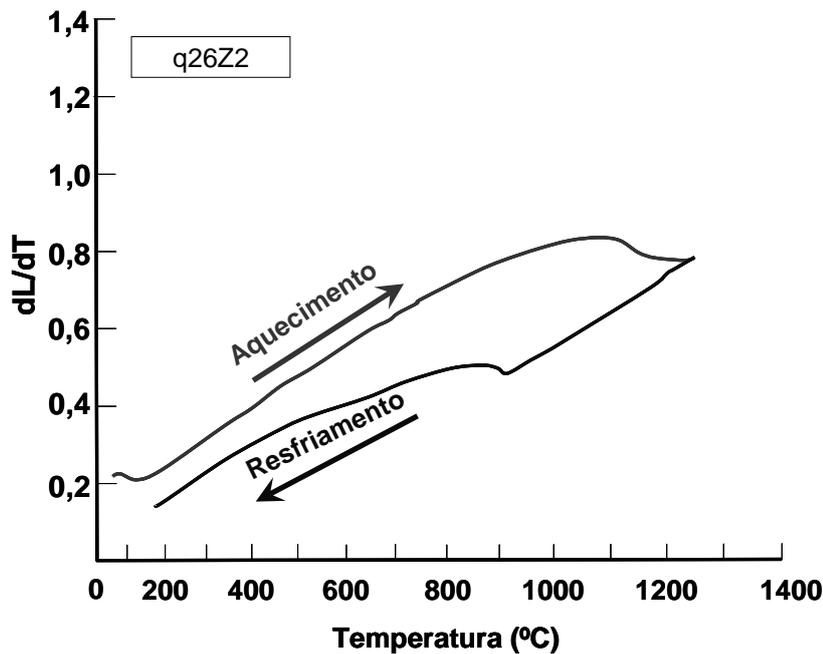


Figura 6.70: Ensaio de dilatométrica (curva de aquecimento e resfriamento) de q26Z2 sinterizado a 1450°C por 10 horas.

Apesar de q26M8 e q26M2 serem semelhantes mineralogicamente, não são coincidentes entre ambos a faixa de temperatura em que a suposta transformação martensítica da zircônia ocorre. Este fato pode estar relacionado ao teor de impurezas dos próprios agregados, sabendo-se que as impurezas influenciam fortemente na transformação martensítica da zircônia [74].

Análises de MEV, mostradas na próxima subseção, 6.6.2, indicaram a presença de titânia nos agregados eutéticos sinterizados nos concretos. Foi visto no trabalho de Pandolfelli e Rodrigues [74] que o teor de titânia influencia fortemente na variação da temperatura de transformação da zircônia, principalmente, durante o resfriamento.

Se for assumido que o trincamento observado nos concretos contendo agregados eutéticos é oriundo da transformação da zircônia (durante o resfriamento), seria esperado que isto, praticamente, viesse a inutilizar o concreto. Acredita-se que o motivo esteja relacionado à acomodação de parte da fase da zircônia na porosidade do agregado. Esta dúvida pode ser mais bem esclarecida na próxima subseção, 6.7.2, a qual também aborda os efeitos

causados pela migração da fase amorfa do interior dos agregados eutéticos para a matriz do concreto.

6.5.2 Observações sobre a fase amorfa nos concretos contendo agregados eutéticos

Por meio das observações realizadas em MEV, é proposto um esclarecimento do efeito de fluência nas curvas de dilatométrica para temperaturas na faixa entre 1250 e 1450°C. Além disso, sugere-se uma explicação quanto aos efeitos da transformação matensítica da zircônia não terem inutilizado completamente os refratários contendo agregados eutéticos logo após a sinterização.

Na seção “Introdução” foi mostrada uma micrografia obtida por microscopia óptica, a qual está sendo reproduzida pela Figura 6.71. Nesse caso, trata-se do agregado na condição recebida pelo fabricante, ou seja, antes de ser sinterizado no concreto. Se essa figura for comparada a micrografia do agregado após a sinterização do concreto, Figura 6.72, será possível se perceber que houve um grande aumento na porosidade, evidenciado pelas porções pretas distribuídas por toda a foto.

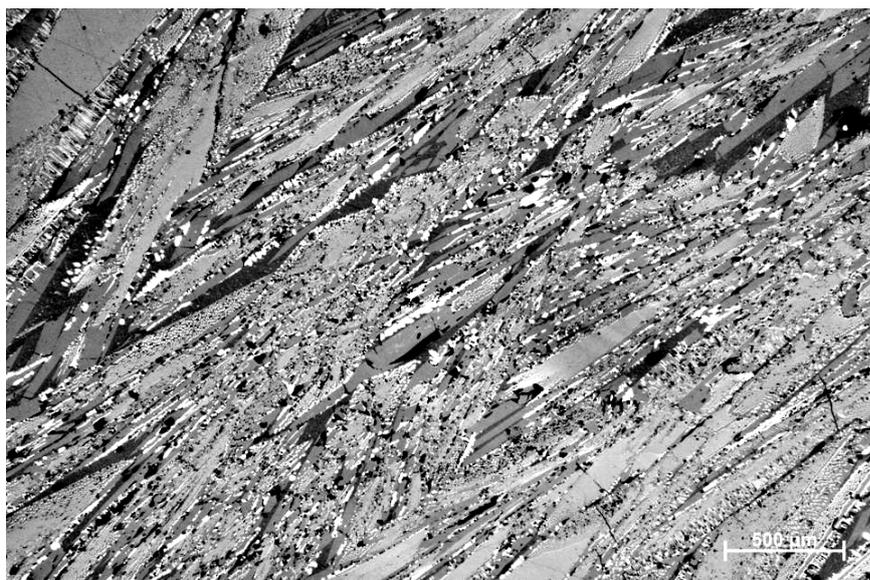


Figura 6.71: Foto de microestrutura de superfície polida do agregado eutético de mulita-zircônia eletrofundido (microscopia óptica) já

apresentada na seção de “Introdução” da presente tese (Figura 1.1b). O agregado não foi sinterizado no concreto.

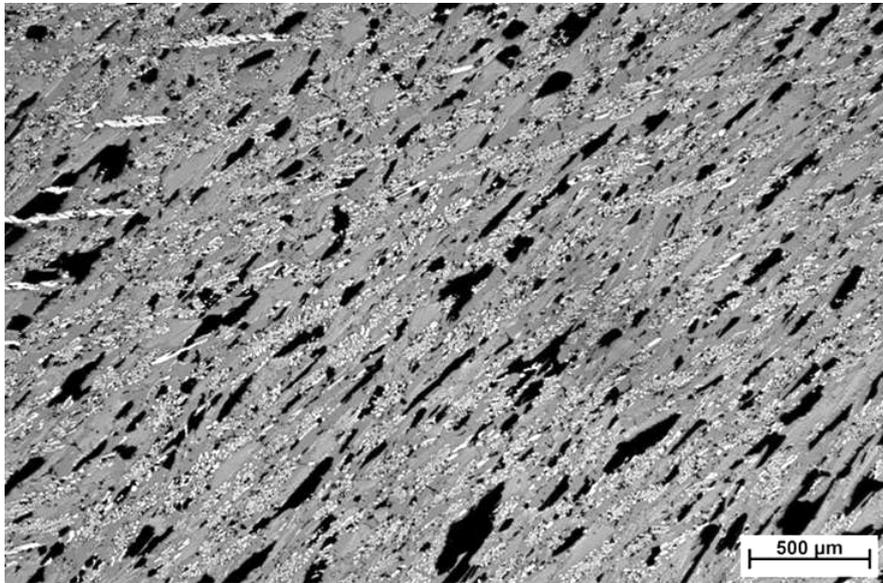


Figura 6.72: Porosidade em microestrutura do agregado eutético de mulita-zircônia eletrofundido (microscopia óptica) após ter sido incorporado e sinterizado no concreto q26M8.

Por meio da análise por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do agregado não sinterizado no concreto (Figura 6.73), verificou-se a presença de uma fase rica em sílica, cuja composição química é estranha ao sistema. Presume-se, assim, que se trata de uma fase amorfa (vidro) e, além disso, que a mesma estivesse migrando para a matriz do concreto durante a sinterização. A análise da matriz na periferia desses agregados revelou, realmente, a presença de uma composição química desconhecida e rica em sílica. Isto é mostrado na Figura 6.74.

Apenas com o intuito de se verificar se toda a fase amorfa dos agregados migra para a matriz do concreto, efetuaram-se as análises de MEV na superfície polida dos agregados após a sinterização do material. Houve, de fato, uma grande dificuldade para se encontrar tal fase. Por exemplo, na resolução de MEV utilizada na análise da Figura 6.75, não se encontraram focos nítidos de fase amorfa.

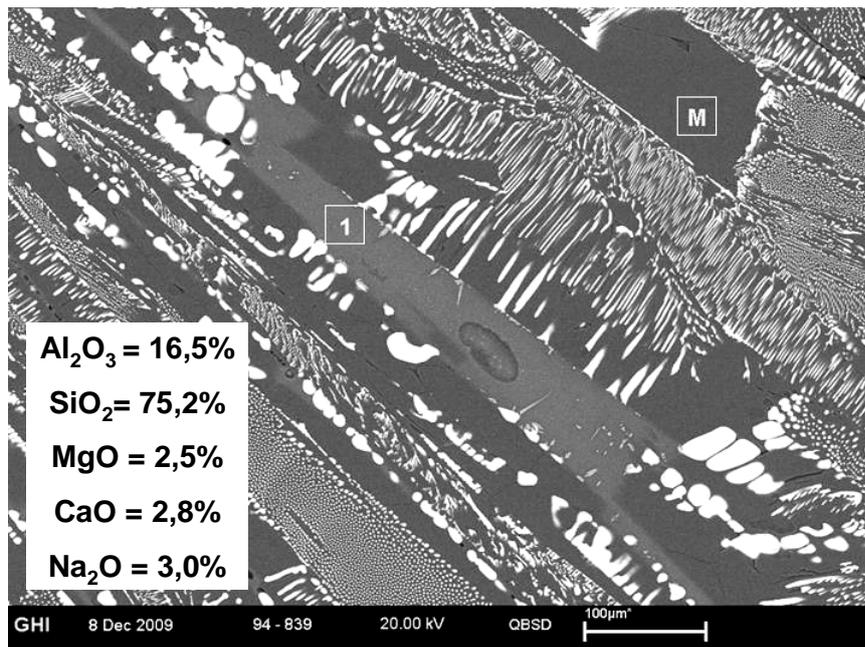


Figura 6.73: Análise de MEV, com EDS, em superfície polida do agregado eutético de mulita-zircônia, indicando a presença de fase amorfa rica em sílica (demarcado com o número 1). A composição dessa fase (%-p) encontra-se na legenda interna da foto. A mulita está identificada com a letra M. A zircônia é a fase branca.

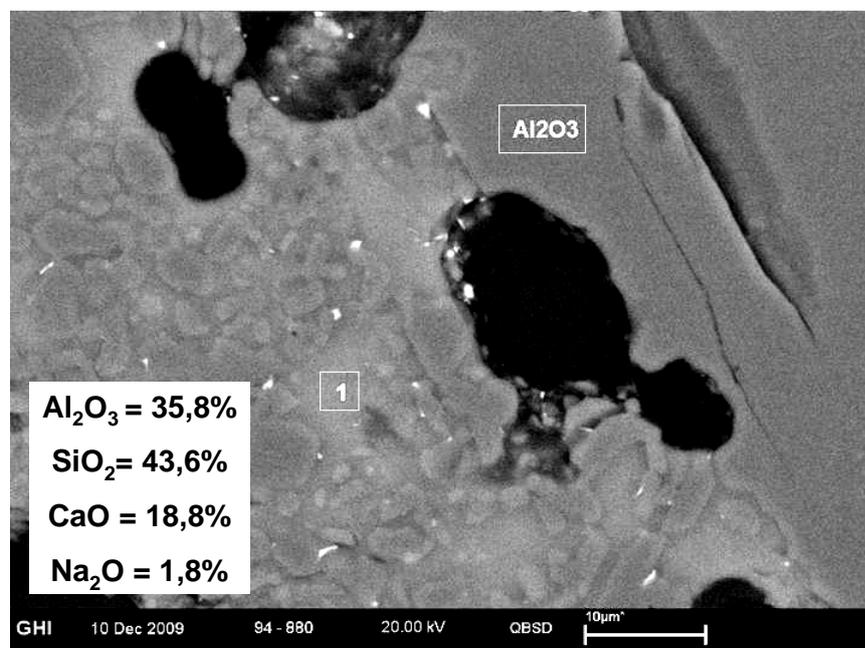


Figura 6.74: Análise de MEV, com EDS, da matriz de alumina e cimento de aluminato de cálcio próximo a um agregado eutético eletrofundido

de mulita-zircônia (material sinterizado). Presença de fase amorfa na região ao redor do número “1” que foi absorvida pela matriz. A composição química dessa fase encontra-se na legenda interna da foto.

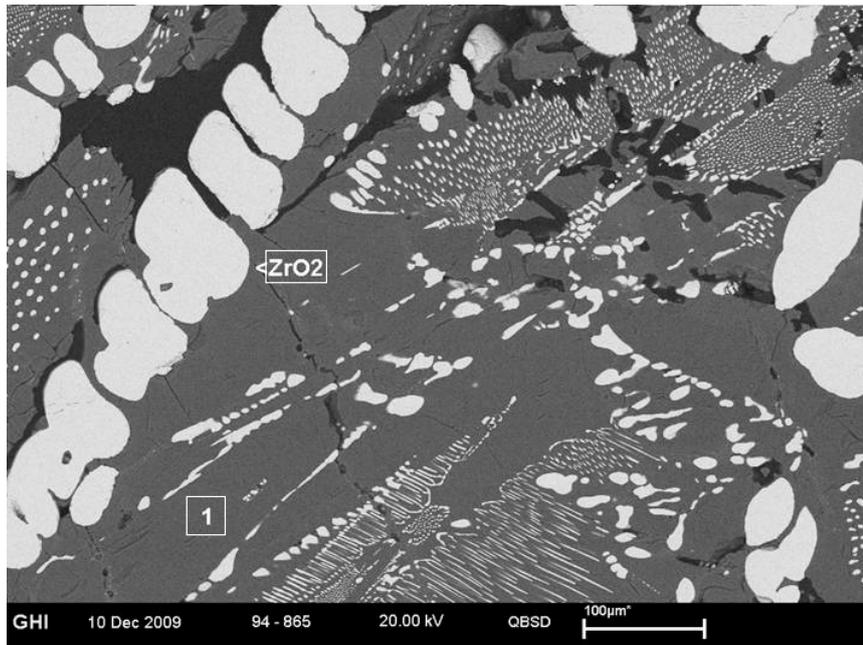


Figura 6.75: Análise de MEV em superfície polida de agregado eutético de mulita-zircônia após a sua incorporação no concreto seguido de sinterização. As partes mais escuras representam ausência de material. O número 1 representa a fase mulita e o símbolo ZrO_2 a fase zircônia (fase branca).

Por meio do aumento de resolução da Figura 6.75, finalmente, detectaram-se os focos de fase amorfa, como se pode ver na Figura 6.76. Com isso, percebeu-se que o processo de sinterização não elimina completamente a presença de fase amorfa do agregado.

A partir das informações obtidas até este ponto, fica evidente que a fluência observada nos ensaios de dilatométrica em elevadas temperaturas é provavelmente um efeito do amolecimento das fases amorfas ricas em sílica. A presença de fase amorfa no interior dos agregados de mulita-zircônia não é uma ocorrência estranha no processo de fabricação dos mesmos. A rota de

obtenção dos agregados de mulita-zircônia do presente trabalho provém da reação entre a zirconita ($ZrSiO_4$) e alumina (Al_2O_3), sendo a zirconita, neste caso, proveniente de fontes naturais. A dissociação da zirconita resulta em zircônia e sílica, sendo a última aquela que reage com a alumina na formação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

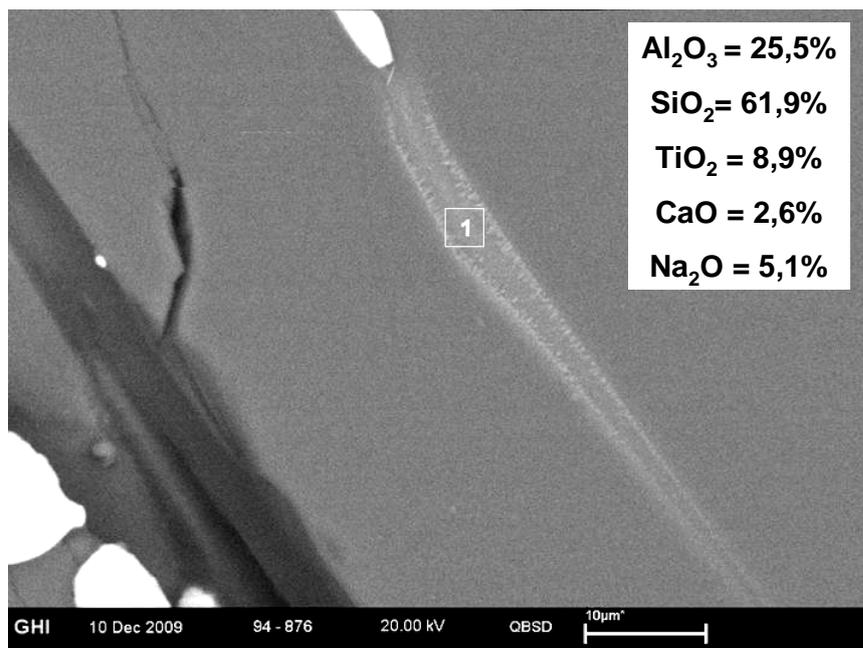


Figura 6.76: Fase amorfa indicado pelo número "1" (faixa de cor cinza claro). A composição química dessa fase encontra-se na legenda interna da foto.

Kaiser e Telle [75] demonstram que a presença de impurezas interfere na dissociação da zirconita, no sentido de abaixar a temperatura de decomposição. No entanto, como consequência, fases amorfas (em estado líquido em elevada temperatura), de relativo baixo ponto de fusão, podem surgir. De fato, em todas as análises de MEV, puderam ser constatadas impurezas típicas para a formação de fases amorfas de baixo ponto de fusão.

Na Figura 6.76, é indicado pela legenda interna da foto que um certo teor de titânia foi encontrado. Esse resultado esclarece o motivo pelo qual cada concreto apresenta uma faixa de temperatura distinta da teórica para a transformação da zircônia. Acredita-se que o teor de titânia não esteja

rigorosamente controlado nesses agregados, fazendo com que a cada concreto se comporte de modo diferente nesse sentido.

Quanto ao concreto q26Z2, o mesmo apresentou, similarmente, alguma quantidade de fase amorfa no interior do agregado “como recebido” (Figura 6.77) e que, posteriormente, migrou para a matriz, como mostrado na Figura 6.78. Porém, não foi evidente, pela observação em MEV, uma elevada porosidade nos agregados após o tratamento térmico, proveniente da migração dessa fase amorfa para a matriz, como foi o caso dos concretos contendo agregados de mulita-zircônia.

Novamente, verifica-se a presença de titânia e, dessa vez, em uma quantidade elevada. Na realidade, a informação obtida do fabricante dos agregados de alumina-zircônia é de que a titânia é intencionalmente adicionada neste caso, com o intuito de se estabilizar a fase de zircônia na forma tetragonal.

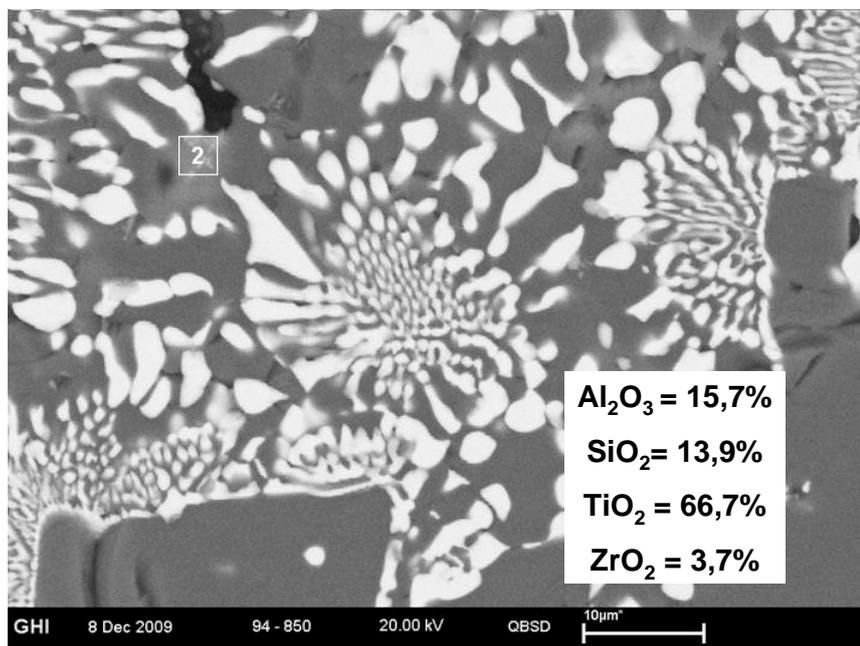


Figura 6.77: Análise de MEV com EDS em superfície polida do agregado eutético de alumina-zircônia, evidenciando a presença de fase amorfa contendo sílica (indicado com o número 2), com elevado teor de titânia. A composição dessa fase amorfa encontra-se na legenda interna da foto.

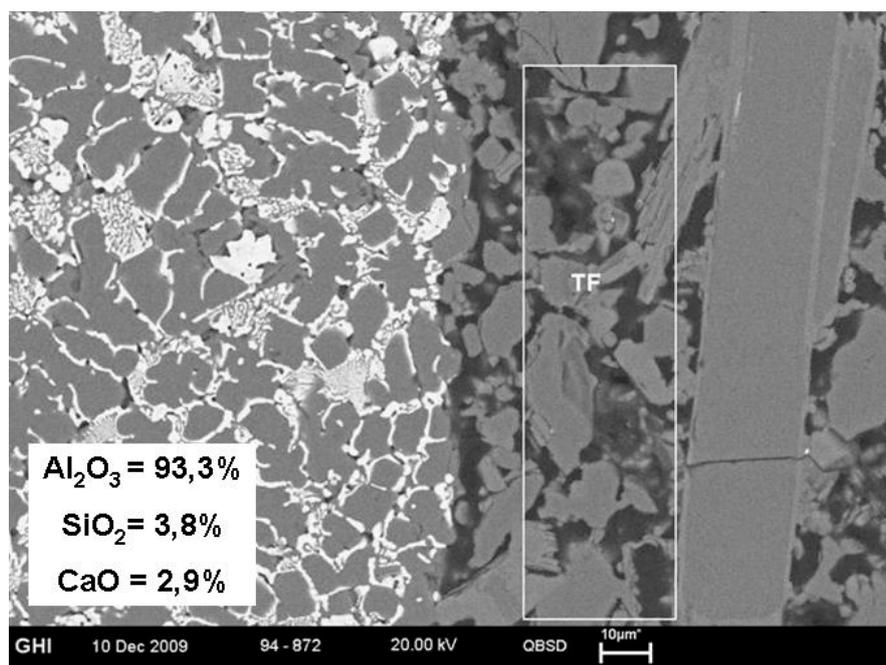


Figura 6.78: Análise de MEV com EDS da matriz de alumina e cimento de aluminato de cálcio ao redor de um agregado eutético eletrofundido de alumina-zircônia (material sinterizado), indicando a presença de fase amorfa (região no interior do retângulo TF) que foi absorvida pela matriz. A composição química aproximada da região demarcada pelo retângulo encontra-se na legenda interior da foto.

Considerando-se todas as informações discutidas até aqui, ainda não foi esclarecido o motivo pelo qual a zircônia, no interior dos agregados, não esteja inutilizando os concretos refratários após a sinterização. É possível que uma variedade de fatores esteja contribuindo para a preservação dos concretos como um todo. A porosidade deixada pela fase amorfa pode estar ajudando na acomodação da zircônia, cujo volume aumenta durante o resfriamento. Outra possibilidade é que as fases amorfas, por apresentarem um comportamento viscoplástico em elevadas temperaturas, possam contribuir, também, na acomodação dessas expansões.

Apenas para efeito de complementação dos dados apresentados até aqui, a Tabela 6.9 contém os resultados de variação dimensional linear, obtidos pela medição dos corpos de prova na forma de barras prismáticas de

25mmx25mmx150mm. Nota-se que a fase líquida interfere significativamente na sinterização de q26M8 e q26M2, dada a maior retração observada nesses materiais. O mesmo não ocorre para q26Z2, que parece possuir fases amorfas em menor quantidade.

Provavelmente, houve uma compensação entre a quantidade de defeitos, trincas e microtrincas nesses concretos (vistos nas macrofotografias da subseção 6.7.1) e a sinterização via fase líquida. Isto é coerente ao se observar que q26Z2 apresentou uma porosidade levemente mais acentuada (Figura 6.1, seção 6.1). Como a quantidade de fase amorfa nesse concreto parece ser menor que em q26M8 e q26M2, o jogo de compensações pode ter favorecido mais o surgimento dos defeitos.

Tabela 6.9: Variação dimensional linear dos concretos q=0,26

Variação dimensional (%)		
q26A8	0,24	±0,4
q26M8	-0,33	±0,4
q26A2	0,13	±0,4
q26M2	-0,7	±0,1
q26Z2	0,3	±0,6

Nesta subseção, ficaram esclarecidas a origem do efeito de fluência nas curvas dos ensaio de dilatométrica para os concretos contendo agregados eutéticos. Além disso, foram apresentadas possíveis justificativas sobre o fato dos concretos possuírem boa integridade mecânica, mesmo após a expansão da fase de zircônia durante o resfriamento desses concretos após a sinterização.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente tese, os agregados eletrofundidos eutéticos de multia-zircônia e alumina-zircônia oferecerem, de fato, maior resistência ao dano por choque térmico. Uma das justificativas se evidencia pela elevada energia de fratura, decorrente dos mecanismos de tenacificação proporcionados pela própria microestrutura eutética. As análises fractográficas evidenciam uma elevada área superficial gerada pelos agregados, demonstrando a eficácia da grande quantidade de interfaces pela configuração da microestrutura eutética para a maior dificuldade da propagação de trincas.

Foi verificado, também, que a fragilidade dos concretos não depende unicamente das propriedades intrínsecas do material, havendo a influência das dimensões geométricas dos corpos de prova. Encontraram-se, assim, correlações com o índice de fragilidade, B . Considerando-se as duas dimensões de corpos de prova prismáticos utilizados para se efetuar o dano por choque térmico (25mmx25mmx150mm e 40mmx40mmx160mm), os concretos refratários contendo agregados eutéticos foram pouco sensíveis aos efeitos do volume em relação ao E-retido.

Nem todos os concretos da série Andreasen $q=0,31$ foram superiores quanto a resistência ao dano por choque térmico em relação aos da série $q=0,26$, mas apenas aqueles cujo tamanho máximo de agregado foi de 2,3mm. Desses, ainda, percebeu-se que tais concretos são superiores, não devido aos mesmos possuírem um maior teor de agregados, mas sim por apresentarem uma maior flexibilidade.

O parâmetro de R''' de Hasselman não apresentou coerência total dentre os concretos numa mesma série de Andreasen. O motivo se deve a influência da proporção entre γ_{WOF} e E/σ_t^2 . Todavia, houve consistência na comparação entre concretos com o mesmo tamanho máximo de agregado. Mais ainda, para os concretos com tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm, essa correlação se estende a comparação entre as séries $q=0,26$ e $q=0,31$. É importante mencionar que este resultado só pode ser confirmado pela utilização dos corpos de prova prismáticos com $W=40$ mm.

Como conclusão final, acredita-se que foram esclarecidas as relações entre γ_{WOF} e a resistência ao dano por choque térmico em que, de modo geral, concretos de elevadas energias de fratura tendem a melhores desempenhos quanto a resistência ao dano por choque térmico. Além disso, considera-se que houve um avanço na compreensão do parâmetro de R''' que, aparentemente, a sua relação com o MOR-retido melhora à medida em que se aumenta o volume do corpo de prova utilizado no teste de resistência ao dano por choque térmico. Isto ressalta a importância de se considerar rigorosamente os procedimentos experimentais, aliado ao conhecimento da literatura.

8 CONCLUSÕES

- Os concretos contendo agregados de mulita-zircônia proporcionaram energias de fraturas elevadas, em média, de até 243 Joules por metro quadrado.
- Os concretos contendo agregados eutéticos de mulita-zircônia tiveram a melhor resistência ao dano por choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$, retendo até 70,4% do módulo de ruptura inicial.
- As correlações do dano por choque térmico experimental com o parâmetro R''' de Hasselman somente foram coerentes entre concretos de projetos microestruturais semelhantes.
- Utilizando-se os corpos de prova prismáticos de 40mmx40mmx160mm encontraram-se relações coerentes entre a resistência ao dano por choque térmico e o R''' na comparação de diferentes séries para os concretos de tamanho máximo de agregado igual a 2,3mm.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, sugere-se que sejam exploradas novas formulações, como Andreasen $q=0,21$, a qual contém teores de matriz superiores às formulações $q=0,26$ e $q=0,31$. O intuito seria verificar se a mudança de dimensões para o ensaio de resistência ao dano por choque térmico, de $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 150\text{mm}$ para $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 150\text{mm}$, pode apresentar um efeito mais pronunciado do comportamento frágil, de modo que o valor de B dessas formulações sejam maiores ainda que aqueles de $q=0,26$. Obviamente, sugere-se adicionar os agregados eutéticos nessas formulações, para se verificar a sua eficiência nesses concretos supostamente mais frágeis que as séries anteriores. Adicionalmente, sugere-se estudar outras figuras de mérito para o dano por choque térmico como o R_{ST} de Hasselman.

Também, sugere-se como um novo trabalho, uma investigação mais detalhada das informações oferecidas pela curva carga x deslocamento do ensaio de energia de fratura. As discussões realizadas nesta tese sobre os parâmetros carga máxima, e abertura total de CMOD, motivaram o surgimento da seguinte pergunta: Poderia a própria curva carga x deslocamento do ensaio de energia de fratura prever o comportamento do material quanto a resistência ao dano por choque térmico? Breves investigações apontaram que esta poderia ser uma possibilidade e, mais ainda, o formato da curva poderia ser mais importante que, ou tão importante quanto, o valor de γ_{WOF} .

Na Figura 9.1, pode-se observar um gráfico que apresenta o inverso do módulo da tangente do ponto de inflexão da curva carga x deslocamento do ensaio de energia de fratura, na região de propagação de trinca, de todos os concretos da presente tese. O módulo da tangente desse ponto específico, $|Tg(\tau)|$, poderia ser interpretado como a tendência da trinca em se propagar de maneira instável. Quanto maior esse valor, mais instável seria a propagação, pois mais inclinada seria a reta tangente nesse ponto da curva (optou-se pelo módulo do valor porque a tangente no ponto de inflexão nesse ponto é sempre negativa).

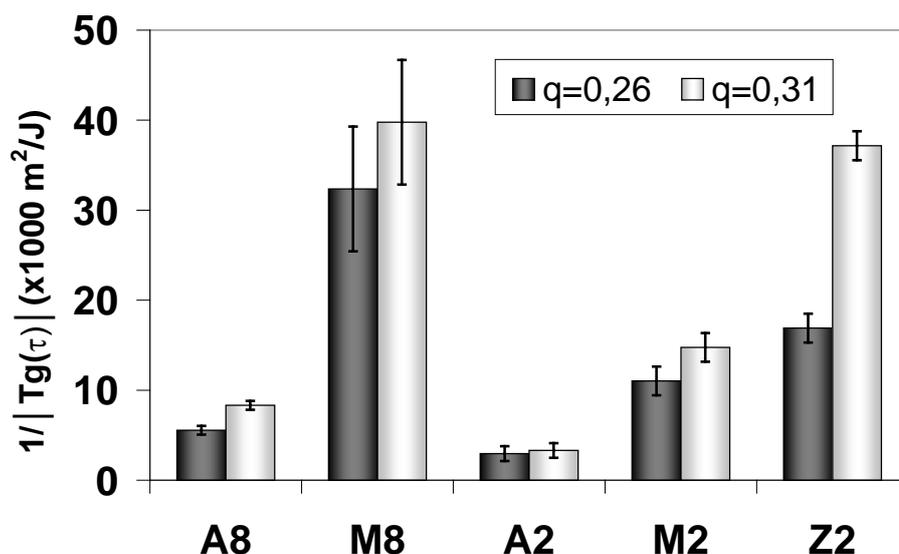


Figura 9.1: Módulo do valor da tangente no ponto de inflexão das curvas carga versus deslocamento dos ensaios de energia de fratura, na região de propagação de trinca, dos concretos das séries Andreasen $q=0,26$ e $q=0,31$.

Nota-se, na Figura 9.1, que o inverso de $|Tg(\tau)|$ tem uma correspondência com o MOR-retido, o qual já foi mostrado na Figura 6.29, nas comparações de desempenho dos concretos de uma mesma série. Todavia, os valores indicam, também, que todos os concretos da série $q=0,31$ deveriam ter apresentado um desempenho superior à série $q=0,26$.

Como a idéia dessa investigação surgiu no período de conclusão da presente tese, os resultados ainda precisam ser melhor discutidos. Acredita-se que este pode ser um trabalho futuro promissor para se avançar no entendimento da energia de fratura e da resistência ao dano por choque térmico. Inclusive, o presente autor, com o auxílio do orientador, verificou a possibilidade de sugerir uma nova figura de mérito utilizando os parâmetros extraídos da curva carga x deslocamento (carga máxima, abertura total do CMOD, inverso do módulo da $Tg(\tau)$) do ensaio de energia de fratura. O trabalho em questão será apresentado no 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais do ano de 2012.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STEINBRECH, R. W. Toughening Mechanisms for Ceramics Materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v.10, p131-142, 1992.
- [2] PASTOR, J.Y.; POZA, P.; LLORCA, J.; PEÑA, J.I.; MERINO, R.I.; OREA, V.M. Mechanical properties of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectics. **Materials Science and Engineering**, NA308, p.241–249, 2001.
- [3] HASSELMAN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v.46, n.11, p.535-540, 1963.
- [4] KINGERY, W. D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.38, n.1, p.3-15, 1955.
- [5] HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.52, n.11, p.600-604, 1969.
- [6] NAKAYAMA, J. Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.48, n.11, p671-675, 1965.
- [7] HARMUTH, H. Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen. **Theoretical And Applied Fracture Mechanisms**, n.23, p.103-108, 1995.
- [8] HARMUTH, H.; MANHART, Ch.; AUER, Th.; GRUBER, D. Fracture mechanical characterization on refractories and application for assessment and simulation of the thermal shock behavior. **Ceramic forum international**, v.84, n.9, p.E80-E86, 2007.
- [9] CALLISTER JR., W. D. In: **Materials science and engineering: An Introduction**. 4. New York: Ed. John Willey & Sons, 1997. 589p.
- [10] LAWN, B. **Fracture of brittle Solids**. 2. Cambridge: Ed. Cambridge, 1998. p.1-15,

- [11] STEINBRECH, R.W.; REICHL, A.; SCHAARWACHTER, W. R-Curve Behavior of long Cracks in Alumina. **Journal of the American Ceramics Society**, v.73 n.7, p.2009-2015, 1990.
- [12] WIENINGER, H.; KROMP, K.; PABST, R.F. Crack resistance curves of alumina at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v.22, p.1352-1358, 1987.
- [13] BRADT, R. C. Fracture of refractories. In: Shacht, C. A. **Refractories Handbook**. Florida: CRC Press, 2004. p10-38.
- [14] CUNHA-DUNCAN F.N.; BRADT, R.C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v.49, p.199-215, 2003.
- [15] BRADT, R.C.; SCOTT, A.N. Crack Extensions in refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECr'11). **Proceedings...** Kyoto, 2011, (documento sem paginação). CDROM.
- [16] STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. 2. Twickenham: Magnesium Elektron, 2000. 51p.
- [17] WATCHTMAN, J.B. **Mechanical Properties of Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 448p.
- [18] ZENDER, H.H.; LEITSNER, H.; SEARLE, H.R. ZrO₂ Materials for application in the ceramics industry. **Interceram**, v.39, n.6, p33-36, 1990.
- [19] WITEK S.R.; BUTLER, E.P. Zirconia particle coarsening and the effects of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n.7, p523-529, 1986.
- [20] SHIN, D.; ORR, K.K. Microstructure-mechanical property relationship in hot isostatically pressed alumina and zirconia-toughened alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.5, p1181-1188, 1990.
- [21] SAKAI, M. ICHIKAWA, H. Work of fracture of brittle materials with microcracking and crack bridging. **International Journal of Fracture**, v.55, p.65-79, 1992.

- [22] SANTOS, S.F. **Determinação da energia de fratura em materiais cerâmicos em altas temperaturas**. 189f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [23] LARSON, D. R.; COPPOLA; J. A. HASSELMAN, D. P. H. Fracture toughness and spalling behavior of High- Al_2O_3 Refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v.57, n.10, p.417-421, 1974.
- [24] NAKAYAMA, J.; ABE, H.; BRADT, R.C. Crack stability in the work-of-fracture test: Refractory applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v.64, n.11, p.671-675, 1981.
- [25] HARMUTH, H; TSCHEGG, E. K. A fracture mechanics approach for the development of refractory materials with reduced brittleness. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v.20, n.11(1997), p1585-1603.
- [26] BRADT, R. C. Fracture measurements of refractories, past, present, and future. **American Ceramic Society Bulletin**, v.67, n.7, p.1176-1178, 1988.
- [27] GRIFFITH, A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A**, v.221 p.163-198, 1921.
- [28] GUPTA, T. K. Strength degradation and crack propagation in thermally shocked Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**, v.55 n.5, p249-53, 1972.
- [29] NAKAYAMA, J. Thermal Shock Resistance of Ceramic Materials. In: BRADT, R. C.; HASSELMAN, D. P. H. e LANGE, F. F. **Fracture Mechanics of Ceramics**. New York: Plenum Press, 1974. p.759-78.
- [30] COTTERELL, B.; ONG, S. W.; QIN, C. Thermal shock and size effects in castable refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v.78 n.8, p.2058-2064, 1995.

- [31] MENDELSON, M. I.; FINE, M. E. Dependence of fracture energy on grain size for subsidiary cracking in ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** – discussion and notes, v.58, n.5-6, p.262,1975
- [32] BAŽANT, Z.; PLANAS, J. **Fracture and Size Effect in Concrete and Other Quasibrittle Materials**. Boca Raton: Editora CRC Press, 1998. 616pgs.
- [33] CARPINTERI, A. Decrease of apparent tensile and bending strength with **specimen** size: two different explanations based on fracture mechanics. **International Journal of Solids Structures**, v. 25, n.4, p.407-429, 1989,
- [34] COTTEREL, B. **Fracture and Life**. London: Imperial College Press, 2010. p.17-17.
- [35] TADA, H.; PARIS, P. C.; IRWIN, G. R. **The Stress Analysis of Cracks Hand-book**. Hellertown: Del Research, 1973. 696p.
- [36] KYNGERY, W. D. In: **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976. 781p.
- [37] LEE, W.E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; GHANBARI AHARI, K; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. **Castable refractory concretes**, **International Materials Reviews**, v.46, n.3, p145-167, 2001.
- [38] ASSOCIAÇÃO Brasileira de Cerâmica, **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. Associação Brasileira de Cerâmica: São Paulo, 2005. p.112.
- [39] OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A. R.; PILLEGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 195p.
- [40] McGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical shapes. **Journal of the American Ceramic Society**, v.44, n.10, p514-522, 1961.
- [41] FUNK, J.E.; DINGER, D.R. Particle packing, part III: discrete versus continuous particles sizes. **Interceram**, v.41, n.5, p332-334, 1992.
- [42] CHAWLA, K.K. **Composite Materials: science and engineering**. New York: Springer-Verlag, 1987. 292p.

- [43] CORTÊS, G.W.K.P. Mulita e Mulita/Zircônia fundidas para refratários. **Cerâmica**, v.40, n.264, p.33A,1994.
- [44] ELFUSA Geral de Eletrofusão Ltda. In: 13^a Feira Latinoamericana de Fundição, São Paulo, 2009. Catálogo de Produtos.
- [45] ANDREETA, E.R.M; RODRIGUES, J.A; ANDREETA, M.R.B.; AGULLÓ-RUEDA, F. HERNANDES, A.C. Solidificação direcional do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ por fusão a laser. **Cerâmica**, v.48, n.305, p29-33, 2002.
- [46] SUNG, Y.; SUNG, I. Fractographic analysis of vitreous calcia-alumina eutectic fibers produces by inviscid melt spinning. **Journal of Materials Science** v.31, p.4775-4778, 1996.
- [47] ASHBROOK, R. L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.60, n9-10 (1977), p.428-435.
- [48] LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; McMURDIE, H.F. In: M.K. RESER. **Phase Diagrams for Ceramists vol 1**. Columbus: The American Ceramic Society, 1964. p.262.
- [49] LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; McMURDIE, H.F. In: M.K. RESER. **Phase Diagrams for Ceramists vol 3**. Columbus. The American Ceramic Society, 1975. p.133.
- [50] CICHY, P. Fused alumina: pure and alloyed: as an abrasive and refractory material. In: HART, L.D. **Alumina chemicals: science and technology handbook**. Westerville: American Ceramic Society, 1991. p. 393-426
- [51] RIBEIRO, S. **Estudo da energia de fratura para previsão da resistência ao dano por choque térmico de refratários utilizando o método da cunha**. São Carlos: UFSCar/DEMa, 2007. 102p. Relatório Técnico Final de Pós-doutoramento.
- [52] CINTRA, G.B. **Caracterização termomecânica de concretos espinelizados no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$** , 2008. 200p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), — Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

- [53] DIN196-1 Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength; German version **EN 196-1.2005**. Berlin: DIN, 2009.
- [54] PEREIRA, A.H.A.; FORTES, G.M.; MUSOLINO, B. SCHICKLE, B.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J.A. Study of young's modulus and damping changes in a refractory castable due to thermal shock damage. In: Unified International Technical Conference of Refractories **Proceedings...** Salvador, 2009. CD-ROM.
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **E 1876-01**: Standard Test Method of Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Impulse Excitation of Vibration (arquivo eletrônico). Philadelphia: ASTM, 2002.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **C133-94**: Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, Philadelphia: ASTM, 1994.
- [57] TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I. **Estatística Básica**. 2. São Paulo: Atlas, 1985. 459p.
- [58] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 830-88**: Standard test method for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. Philadelphia: ASTM, 1991.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 832-89**: Standard Test Method of Measuring the Thermal Expansion and Creep of Refractories Under Load, Philadelphia: ASTM, 1995.
- [60] MIYAJI, D.Y. **Refratários para transporte de alumínio líquido: Fundamentos, Simulação e Prática Industrial**. 2007. 172p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), — Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [61] HASSELMAN, D. P. H. Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle Materials: a review. **Ceramurgia International**, v.4, n.4, p1033-1037, 1978.

- [62] PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. Thermal treatment temperature and its influence on thermal shock parameters of refractory castables. **Interceram**. V.51, n.3, p.186-189, 2002.
- [63] MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 2. New York: John Wiley & Sons, 1984. 538p.
- [64] HAMMER, Ø. PAST, **Palentological Statistics**. Disponível em: <<http://folk.uio.no/ohammer/past/>> Acesso em: 25 abr. 2012.
- [65] RODRIGUES, J.A.; ORTEGA, F.S.; PAIVA, A.E.M.; VILLABOIM, E.L.G.; PANDOLFELLI, V.C. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v.50, p.209-216, 2004.
- [66] DAVIDGE, R.W. Cracking at grain boundaries in polycrystalline brittle materials. **Acta Metallurgica**, v.29, p.1695-1702, 1981.
- [67] KRSTIC, V.D. Grain-size dependence of fracture stress in anisotropic brittle solids. **Journal of Materials Science**, v.23, p.259-266, 1988.
- [68] KRSTIC, V.D, Critical grain-size/preexisting flaw size relations in anisotropic brittle solids. **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, n.10, p.726-729, 1983.
- [69] EVANS, A.G. Microfracture from thermal expansions anisotropy – I. single phase systems. **Acta Metallurgica**, v.26, p.1845-1853, 1978.
- [70] AKIYOSHI, M. M.; SILVA, A.P.; SILVA, M.G.; PANDOLFELLI. V.C. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, v.47, n.301, p18-27, 2001.
- [71] MATWEB **Material Property Data**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/>> Site. Acesso em 11 abr. 2012.
- [72] BRADT, R.C.; HARMUTH, H. The fracture resistance of refractories. **Refractories World Forum**, v.3, n.4, p.129-132, 2011.

- [73] BANSAL, G. HEUER, A. H. On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2) – II. Crystallographic aspects. **Acta Metallurgica**, v.22, p.409-417, 1974.
- [74] PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. Effects of TiO_2 addition of ZrO_2 - TiO_2 composition and on the retention of the tetragonal phase of zirconia at room temperature. **Journal of Materials Science**, v.26, p5327-5334, 1991.
- [75] KAISER, A.; LOBERT, M.; TELLE, R. Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$). **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.2199–2211, 2008.

APÊNDICE A

Aprimoramento dos dispositivos de apoio e melhorias gerais de procedimentos para o ensaio de energia de fratura pelo método da cunha

Foi percebido que, logo após a instalação do segundo CMOD, que alguns resultados de energia de fratura não apresentavam uma reprodutibilidade aceitável (variações da ordem de 20%, até maiores) entre diferentes corpos de prova numa mesma composição. Um dos aparentes motivos era a fraca fixação dos suportes metálicos para os extensômetros.

Desse modo, foram feitos os seguintes aprimoramentos:

- Novos dispositivos metálicos de apoio para instalação de CMOD: Além da fixação dos próprios suportes no corpo de prova, havia, também, dificuldade em se alinhar os dispositivos metálicos na instalação do CMOD. Após a mudança do projeto, conseguiu-se maior rapidez de montagem do sistema de ensaio e mais facilidade de alinhamento dos extensômetros. A Figura A1 ilustra os casos “antes e depois” desse aprimoramento, que consistiu na fixação das peças pela parte superior do corpo de prova, ao invés de lateralmente. Em ambos os casos, a peça é fixada por parafusos no corpo de prova.
- Peça nova para se efetuar o rebaixo do corpo de prova e encostos angulados em forma de prisma paralelo, inclinados de 5°: Este procedimento melhorou muito a desmoldagem do corpo de prova de concreto do molde, evitando-se tensioná-lo durante essa etapa. Esta modificação foi realizada conforme as orientações do Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, da Universidade de São Paulo (Campus de Lorena). Os projetos são ilustrados na Figura A2.
- Mudança no processamento do corpo de prova: Ao invés de moldar o corpo de prova com as ranhuras laterais, decidiu-se efetuar as ranhuras “manualmente”, com o auxílio de um disco diamantado acoplado a uma retífica. Isto foi realizado devido a alguns corpos de prova terem

trincarem durante a sinterização, caso a ranhura lateral fosse efetuada durante a moldagem.

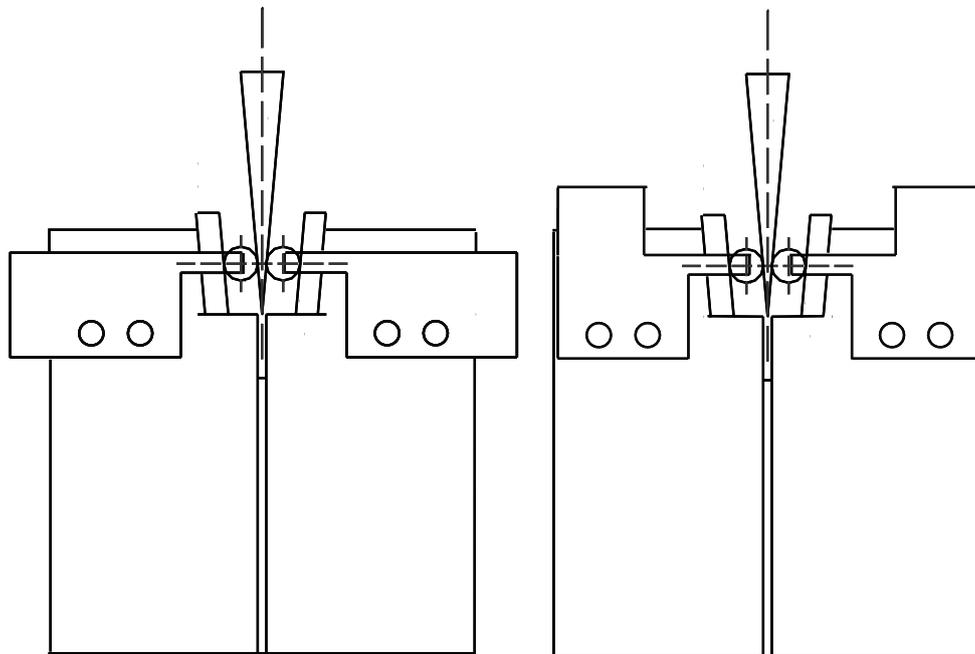
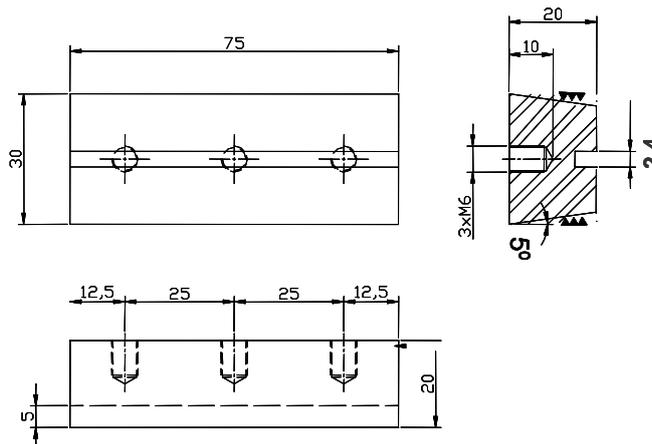


Figura A1: Esquerda: Montagem da cunha e dos dispositivos metálicos anteriores. Direita: Montagem da cunha do dispositivo aprimorado. Os círculos na parte inferior de cada par de dispositivos, em ambos os modelos de peça, indicam a posição dos parafusos para a fixação no corpo de prova.

Macho do molde



Contra cunha

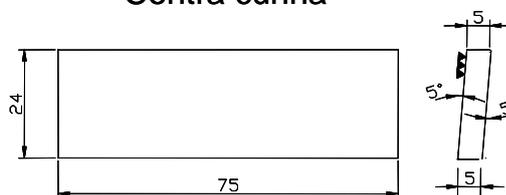


Figura A2: Projeto de aprimoramento para o molde do rebaixo do corpo de prova e dos encostos.

APÊNDICE B

Instalação de um segundo extensômetro tipo CMOD na máquina de ensaios mecânicos MTS modelo 810, para a medida de γ_{wof} .

Uma das atividades necessárias a presente tese foi aferir o funcionamento de um dos equipamentos do laboratório de pesquisa do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais. Até o segundo semestre do ano 2008, a máquina de ensaios mecânicos MTS, modelo 810, não possuía dois extensômetros tipo CMOD de spam 5mm instalados, que funcionassem simultaneamente. Um serviço terceirizado foi contratado para a sua instalação.

Para que efetivamente fossem realizados os ensaios de energia de fratura pelo método da cunha, utilizando-se 2 extensômetros simultaneamente, uma série de experimentos foi realizada para se aprimorar os procedimentos de ensaio. Um exemplo de ensaio envolvendo dois CMODs e a média destes é apresentado na Figura B1.

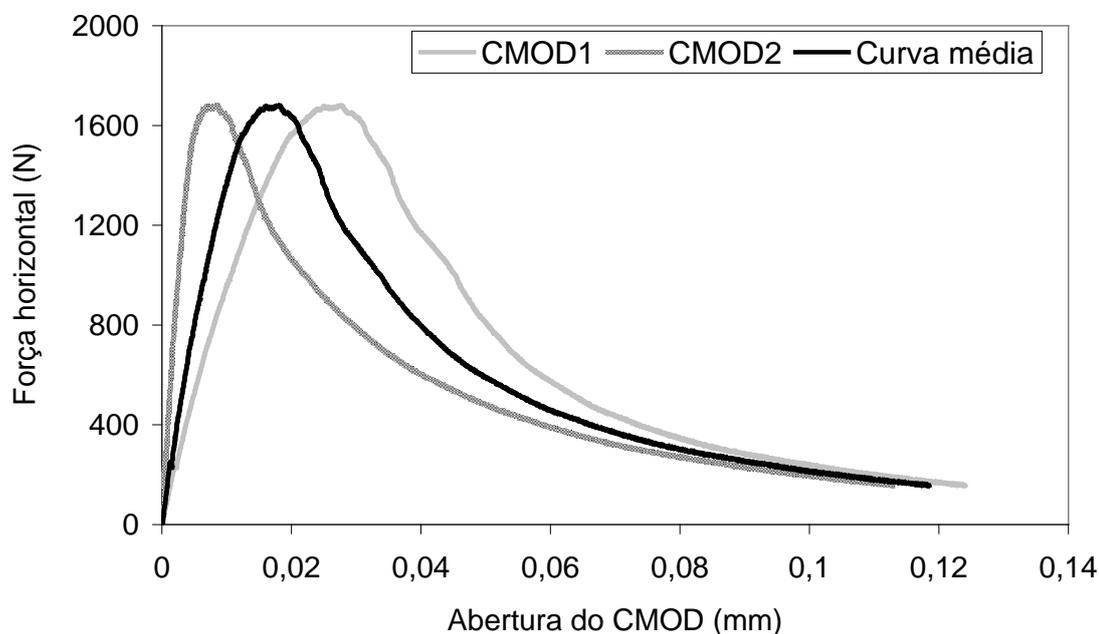


Figura B1: Exemplo de curvas carga-deslocamento do ensaio de energia de fratura pelo método da cunha utilizando dois extensômetros tipo CMOD. O material ensaiado é uma argamassa composta por areia e cimento de silicato de cálcio.

O intuito deste procedimento foi saber se o uso de dois extensômetros apresentava resultados mais precisos do que se fosse utilizado apenas um extensômetro. Os resultados na Tabela B1 demonstram como podem variar os valores de energia de fratura, inclusive calculando-se a energia de fratura pelo deslocamento vertical do atuador.

Tabela B1: Variação da energia de fratura obtida pelo deslocamento de cada CMOD e pelo deslocamento vertical do atuador da máquina para um corpo de prova aleatoriamente escolhido

Procedimento	Trabalho de fratura (N.mm)	γ_{WOF} (J/m ²)
Atuador	143,96	18,79
CMOD1	147,44	19,24
CMOD2	90,08	11,76
CMOD médio	118,77	15,50

Na Figura B1, nota-se que há uma diferença significativa entre a medição realizada entre os dois extensômetros, significando que a deformação do corpo de prova não é a mesma em ambos os lados. Como consequência, o trabalho de fratura (indicado na Tabela B1) não resultou em valores iguais entre ambos os CMODs. Isto é possível, se for considerado que a microestrutura de argamassas (e refratários) é heterogênea, de modo que a frente de trinca está sujeita a mecanismos de tenacificação diversos. Desse modo, considerou-se mais adequado utilizar o valor de energia de fratura médio na presente tese.

Na impossibilidade de se realizar o ensaio com o auxílio de extensômetros tipo CMOD, pode-se medir o trabalho de fratura (e a energia de fratura, portanto) pelo deslocamento vertical do próprio atuador da máquina. Porém, acredita-se que o uso dos CMODs proporcione mais precisão, devido a medida por deslocamento vertical implicar em interferências por acomodações da cunha, roletes e encosto, principalmente durante os primeiros instantes de ensaio. Uma possível evidência desse fato está na Tabela B1, em que o valor

de energia de fratura calculado pelo deslocamento vertical do atuador é maior que o valor médio obtido pelo uso dos dois CMODs. Porém, uma comprovação definitiva nesse sentido somente seria conseguida por trabalhos de colaboração interlaboratoriais, utilizando-se procedimentos padronizados.

APÊNDICE C

Comparação entre as médias dos valores replicados com os valores originais

Das Tabelas C1 a C8, os principais parâmetros analisados na presente tese, E-retido, MOR-retido e R''' , são apresentados juntamente com a média dos valores obtidos por replicação de dados. Percebe-se que os valores são muito próximos e, em alguns casos, são iguais.

Tabela C1: Valores de E-retido originais comparados ao valor médio de E-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,26$ (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$)

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
E_{25} (%)	44,1 ± 1,2	55,9 ± 1,5	51,6 ± 2,2	55,7 ± 0,8	63,1 ± 6,6
E_{25} (%) REP	44,3 ± 5,0	57,2 ± 12,7	51,8 ± 5,3	55,8 ± 4,1	63,2 ± 6,5
E_{40} (%)	44,4 ± 1,0	55,3 ± 1,1	45,0 ± 1,6	56,3 ± 1,1	61,6 ± 0,7
E_{40} (%) REP	44,4 ± 2,4	55,3 ± 1,4	45,0 ± 1,9	56,3 ± 1,0	61,6 ± 3,2

Tabela C2: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,26$ (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
$\sigma_{t\ 25}$ (%)	43,3 ± 8,1	74,9 ± 9,7	26,6 ± 3,6	53,9 ± 11,0	73,7 ± 16,6
$\sigma_{t\ 25}$ REP (%)	44,8 ± 9,8	75,7 ± 9,3	26,9 ± 3,2	54,2 ± 9,6	74,7 ± 14,5
$\sigma_{t\ 40}$ (%)	40,5 ± 8,0	70,8 ± 4,6	23,3 ± 4,4	47,6 ± 6,9	58,4 ± 5,8
$\sigma_{t\ 40}$ REP (%)	40,5 ± 7,0	70,8 ± 4,0	23,6 ± 3,9	47,8 ± 6,0	58,5 ± 5,0

Tabela C3: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,26$ (após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$).

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
$\sigma_{t\text{CT8}}\text{-R}$ (%)	43,3 \pm 8,1	74,9 \pm 9,7	26,6 \pm 3,6	53,9 \pm 11,0	73,7 \pm 16,6
$\sigma_{t\text{CT8}}\text{-R REP}$ (%)	44,8 \pm 9,8	75,7 \pm 9,3	26,9 \pm 3,2	54,2 \pm 9,6	74,7 \pm 14,5
$\sigma_{t\text{CT8 } 11\text{c}}\text{-R}$ (%)	38,1 \pm 8,7	52,5 \pm 11,2	20,8 \pm 4,2	36,0 \pm 7,8	49,4 \pm 9,2
$\sigma_{t\text{CT8 } 11\text{c}}\text{-R REP}$ (%)	39,5 \pm 9,8	53,1 \pm 10,5	21,0 \pm 3,9	36,1 \pm 7,2	50,1 \pm 8,4

Tabela C4: Valores de R''' originais comparados ao valor médio de R''' obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,26$.

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
R'''_{25} (m)	0,030 \pm 0,011	0,063 \pm 0,020	0,009 \pm 0,003	0,022 \pm 0,004	0,029 \pm 0,008
$R'''_{25}\text{ REP}$ (m)	0,034 \pm 0,016	0,068 \pm 0,020	0,009 \pm 0,002	0,023 \pm 0,004	0,030 \pm 0,007
R'''_{40} (m)	0,033 \pm 0,004	0,076 \pm 0,010	0,009 \pm 0,003	0,024 \pm 0,004	0,027 \pm 0,004
$R'''_{40}\text{ REP}$ (m)	0,033 \pm 0,003	0,076 \pm 0,009	0,009 \pm 0,002	0,025 \pm 0,004	0,027 \pm 0,003

Tabela C5: Valores de E-retido originais comparados ao valor médio de E-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$)

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
E_{25} (%)	45,5 \pm 2,3	59,0 \pm 4,9	50,5 \pm 3,0	57,2 \pm 0,7	63,2 \pm 1,3
E_{25} REP (%)	45,5 \pm 2,4	59,1 \pm 6,3	50,5 \pm 2,7	57,4 \pm 4,5	63,7 \pm 8,6
E_{40} (%)	41,8 \pm 1,1	58,2 \pm 1,4	47,4 \pm 1,4	60,0 \pm 1,8	62,4 \pm 2,2
E_{40} REP (%)	41,8 \pm 1,6	58,2 \pm 1,2	47,4 \pm 1,1	60,0 \pm 1,5	62,5 \pm 3,9

Tabela C6: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ (choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$)

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
$\sigma_{t\ 25}$ (%)	48,0 \pm 5,1	72,8 \pm 17,1	33,3 \pm 6,2	52,5 \pm 10,1	80,3 \pm 14,0
$\sigma_{t\ 25}$ REP (%)	48,4 \pm 4,7	73,9 \pm 14,7	33,5 \pm 5,4	53,1 \pm 8,9	81,1 \pm 11,9
$\sigma_{t\ 40}$ (%)	37,8 \pm 2,9	68,5 \pm 8,1	32,6 \pm 5,6	56,0 \pm 7,7	63,7 \pm 13,9
$\sigma_{t\ 40}$ REP (%)	40,8 \pm 4,4	68,4 \pm 6,9	32,9 \pm 4,8	56,2 \pm 6,7	66,0 \pm 13,7

Tabela C7: Valores de MOR-retido originais comparados ao valor médio de MOR-retido obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$ (após 11 ciclos de choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$)

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
$\sigma_{t\text{CT8}}\text{-R} (\%)$	48,0 \pm 5,1	72,8 \pm 17,1	33,3 \pm 6,2	52,5 \pm 10,1	80,3 \pm 14,0
$\sigma_{t\text{CT8}}\text{-R REP} (\%)$	48,4 \pm 4,7	73,9 \pm 14,7	33,5 \pm 5,4	53,1 \pm 8,9	81,1 \pm 11,9
$\sigma_{t\text{CT8 } 11\text{c}}\text{-R} (\%)$	33,3 \pm 5,1	62,8 \pm 13,6	29,0 \pm 5,3	46,5 \pm 9,2	73,9 \pm 8,9
$\sigma_{t\text{CT8 } 11\text{c}}\text{-R REP} (\%)$	33,5 \pm 4,7	63,8 \pm 12,1	29,2 \pm 4,8	47,0 \pm 8,4	80,3 \pm 12,0

Tabela C8: Valores de R''' originais comparados ao valor médio de R''' obtido por replicação de dados para os concretos da série Andreasen $q=0,31$

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
$R'''_{25} (m)$	0,028 \pm 0,007	0,059 \pm 0,021	0,013 \pm 0,003	0,025 \pm 0,006	0,050 \pm 0,013
$R'''_{25} (m) \text{ REP}$	0,029 \pm 0,006	0,062 \pm 0,017	0,013 \pm 0,003	0,023 \pm 0,005	0,051 \pm 0,011
$R'''_{40} (m)$	0,028 \pm 0,003	0,038 \pm 0,007	0,014 \pm 0,002	0,028 \pm 0,004	0,034 \pm 0,015
$R'''_{40} (m) \text{ REP}$	0,025 \pm 0,003	0,039 \pm 0,006	0,014 \pm 0,002	0,022 \pm 0,005	0,038 \pm 0,015

APÊNDICE D

Resultados de E e E-retido em função dos ciclos de choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,31$

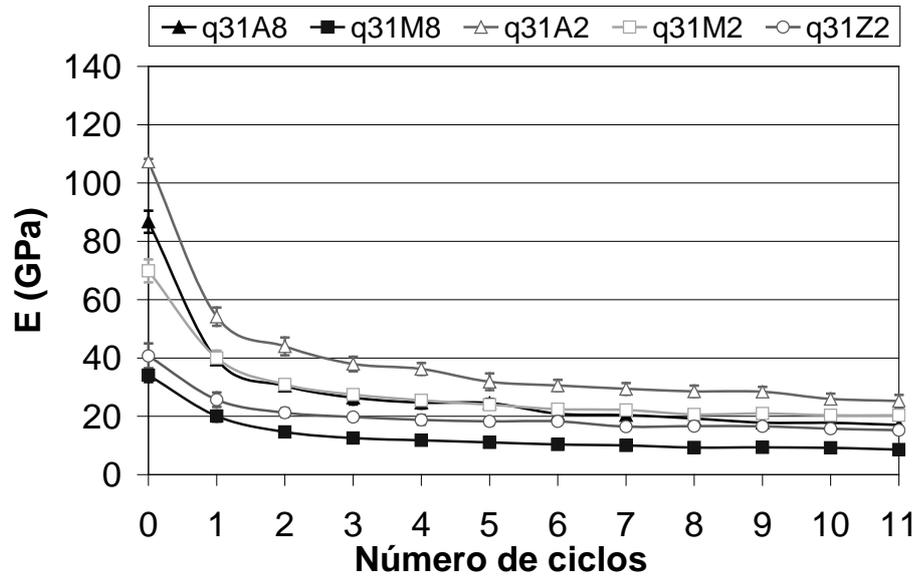


Figura D1: Variação do módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$.

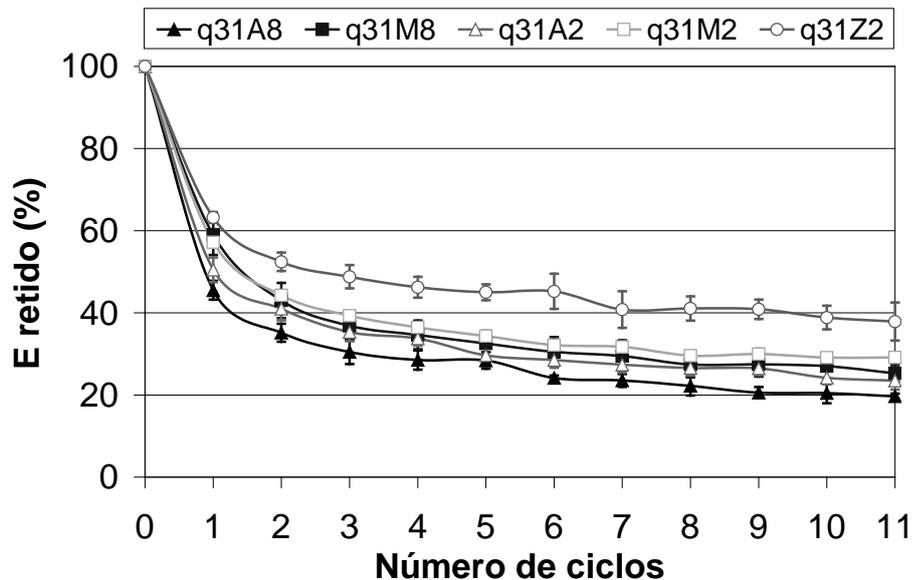


Figura D2: Variação do módulo de Young retido percentual em função do número de ciclos de choque térmico sob $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$ para os concretos da série Andreasen $q=0,31$.

APÊNDICE E

Resultados da investigação do efeito do tamanho do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico para os concretos da série Andreasen $q=0,31$

Na Tabela E1, encontram-se os valores de B , L_{CH} e R''' obtidos a partir dos dados de caracterização dos concretos da série Andreasen $q=0,31$, cujos corpos de prova tinham $W=40\text{mm}$. Na Tabela E2, a estimativa dos valores de MOR, com o aumento do volume do corpo de prova, foi realizada supondo-se alguns valores do módulo de Weibull, m . Nas Figuras E1 e E2, os gráficos de barra representam os resultados de E e MOR (antes do choque térmico).

O efeito do tamanho nos concretos da série Andreasen $q=0,31$ não ocorreram de maneira igual como na série $q=0,26$. Em relação ao E -retido, verificou-se que os dois concretos de referência são mais sensíveis ao efeito do tamanho em relação ao E -retido. Nenhum dos concretos contendo agregados eutéticos parece ter sido influenciado nesse sentido. Todos estes resultados foram confirmados pelo teste estatístico de ANOVA de uma via.

Quanto ao MOR-retido, somente os concretos $q31A8$ e $q31Z2$ demonstraram diferenças estatísticas entre aqueles com $W=25\text{mm}$ e $W=40\text{mm}$, pelo teste de ANOVA de uma via. Porém, no teste de ANOVA de duas vias, foi verificado que, se considerados todos os conjuntos de dados, há diferença estatística entre os concretos com diferentes valores de W ($p=0,024$). Verificou-se, inclusive, interação ($p=0,006$), de modo que se poderia afirmar que houve um efeito do aumento de volume do corpo de prova na resistência ao dano por choque térmico.

Tabela E1: Índice de fragilidade, comprimento característico e R''' dos concretos da série Andreasen $q=0,31$.

	q31A8	q31M8	q31A2	q31M2	q31Z2
B_{25}	0,44 ± 0,10	0,21 ± 0,07	0,95 ± 0,21	0,49 ± 0,11	0,25 ± 0,06
B_{40}	0,72 ± 0,05	0,53 ± 0,06	1,46 ± 0,16	0,71 ± 0,07	0,58 ± 0,16
$L_{CH\ 25}$ (m)	0,056 ± 0,013	0,118 ± 0,041	0,026 ± 0,006	0,051 ± 0,012	0,100 ± 0,026
$L_{CH\ 40}$ (m)	0,056 ± 0,006	0,075 ± 0,014	0,027 ± 0,005	0,056 ± 0,008	0,068 ± 0,030
R'''_{25} (m)	0,028 ± 0,007	0,059 ± 0,021	0,013 ± 0,003	0,025 ± 0,006	0,050 ± 0,013
R'''_{40} (m)	0,028 ± 0,003	0,038 ± 0,007	0,014 ± 0,002	0,028 ± 0,004	0,034 ± 0,015

Tabela E2: Valores estimados de $\bar{\sigma}_{t\ 40}$ para vários valores de m (coeficiente de Weibull), comparado aos valores médios medidos $\sigma_{t\ 25}$ e $\sigma_{t\ 40}$ dos concretos da série Andreasen $q=0,31$.

	q26A8	q26M8	q26A2	q26M2	q26Z2
$\sigma_{t\ 40} / m=1$	5,1	3,3	8,1	6,7	3,3
$\sigma_{t\ 40} / m=3$	10,9	7,1	17,1	14,1	7,0
$\sigma_{t\ 40} / m=5$	12,6	8,2	19,8	16,4	8,2
$\sigma_{t\ 40} / m=10$	14,1	9,2	22,2	18,3	9,1
$\sigma_{t\ 25}$	15,8	10,3	24,8	20,5	10,2
$\sigma_{t\ 40}$	16,2	13,0	23,9	18,2	12,6

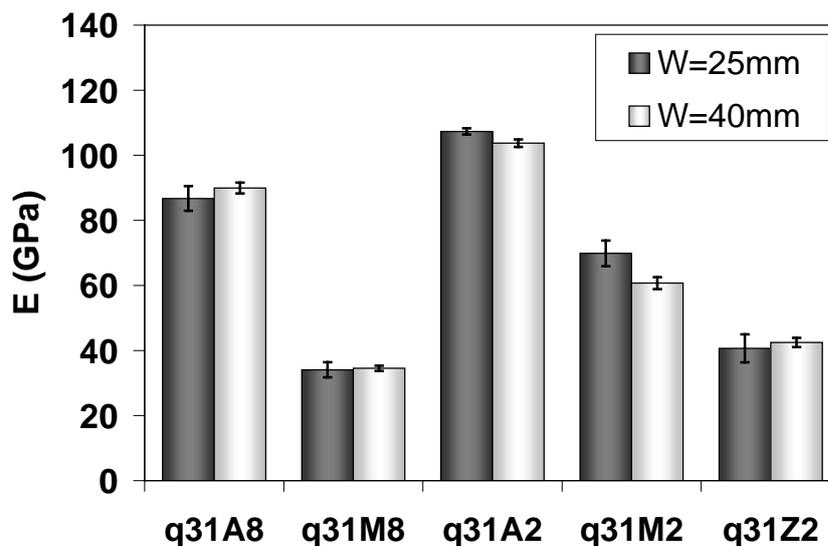


Figura E1: Comparação do módulo de Young entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm versus 40mmx40mmx160mm, antes do choque térmico, para os concretos da série Andreasen $q=0,31$.

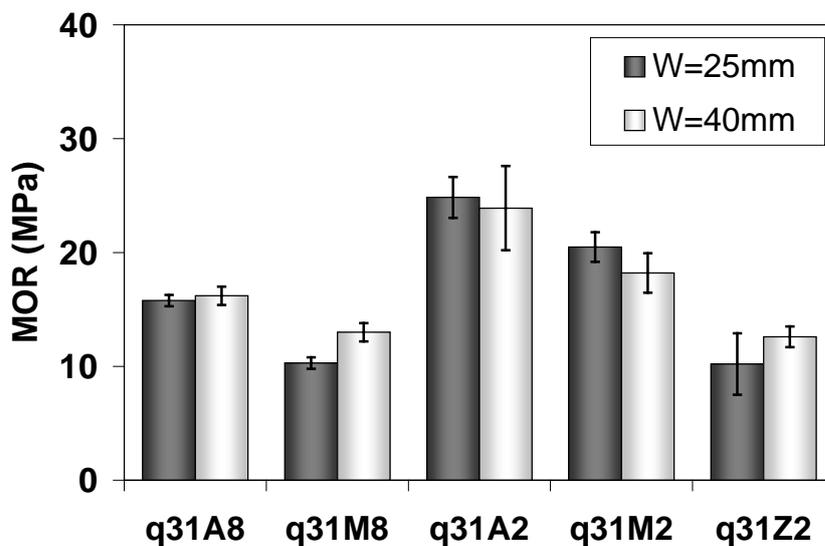


Figura E2: Comparação do módulo de ruptura entre os corpos de prova com as dimensões 25mmx25mmx150mm versus 40mmx40mmx160mm, antes do choque térmico, para os concretos da série Andreasen $q=0,31$.

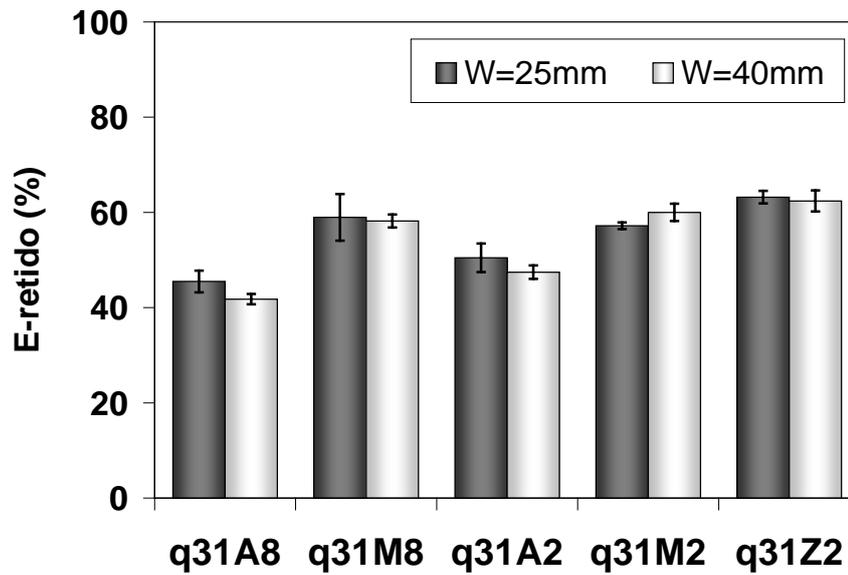


Figura E3: Comparação do E-retido dos corpos de prova com W=25mm e W=40mm para os concretos da série Andreasen $q=0,31$, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$

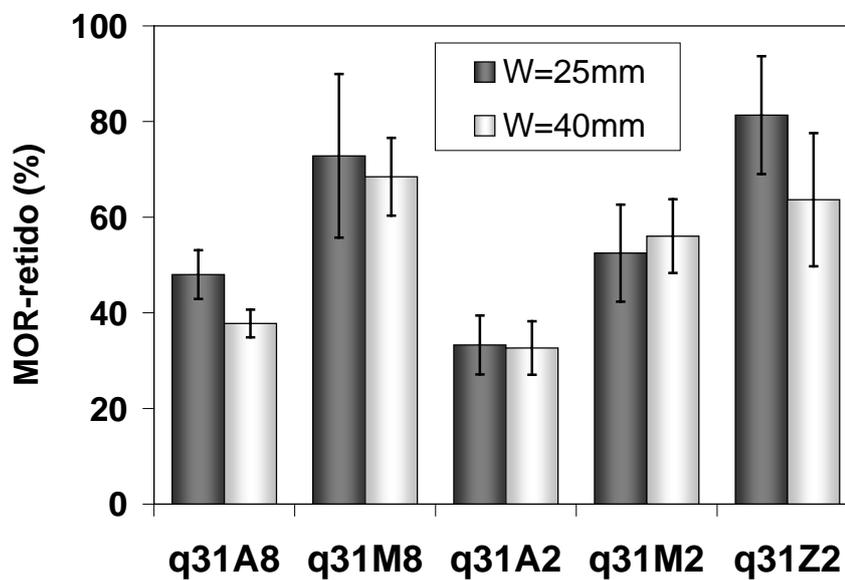


Figura E4: Comparação do MOR-retido dos corpos de prova com W=25mm e W=40mm para os concretos da série Andreasen $q=0,31$, após o choque térmico de $\Delta T=800^{\circ}\text{C}$.