UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

ÉSOLY MADELEINE BENTO DOS SANTOS

**Avaliação experimental do comportamento de fratura e
de erosão de concreto refratário antierosivo**

LORENA

2012

ÉSOLY MADELEINE BENTO DOS SANTOS

Avaliação experimental do comportamento de fratura e de
erosão de concreto refratário antierosivo

Tese apresentada a Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais

Área de Concentração: materiais metálicos,
cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

Edição reimpressa e corrigida

LORENA

Maio-2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Ésoly Madeleine Bento dos

Avaliação experimental do comportamento de fratura e de erosão de concreto refratário antierosivo / Ésoly Madeleine Bento dos Santos ; orientador Sebastião Ribeiro. – ed. reimpr., corr- Lorena, 2012.

124 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Concreto refratário 2. Energia de fratura 3. Método da cunha 4. Erosão I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, Edna e Cassimiro e
aos meus amados irmãos, Évelyn e Wesley pelo apoio
e incentivo durante todos estes anos de estudo

AGRADECIMENTOS

- A Deus sem o qual a minha vida não faria o menor sentido.
- Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro pela orientação e principalmente pela paciência, disponibilidade e, pelo incentivo e amizade no decorrer destes anos.
- A Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.
- A Universidade de Aveiro (UA) e ao Departamento de Cerâmica e do vidro (DCEV) por viabilizar o desenvolvimento de parte deste trabalho. Agradece-se também o acesso aos microscópios eletrônicos da Rede Nacional de Microscopia Eletrónica (RNME), do Pólo de Aveiro, do Projecto FCT: REDE/1509/RME/2005.
- Ao professor Dr. Augusto Lopes pela orientação pela disponibilidade, cordialidade e amizade durante o período de Doutorado Sanduíche.
- A professora Dra. Ana Maria Segadães pelas discussões que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Msc. Bruno Almeida pelo auxílio e amizade em todo o período que estive na UA e pelas discussões referentes a este trabalho.
- A Indústria Brasileira de Artigos Refratários Ltda especialmente ao Dr. Waldir Resende pela disponibilidade e apoio tanto material quanto técnico.

- Ao professor Dr. José de Anchieta Rodrigues pelo incentivo e pela importante contribuição para a realização deste trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, processo 07/55964-3.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de Doutorado, processo 140202/2009-9 e Doutorado Sanduíche, processo 200865/2010-2
- Ao grupo de cerâmica em especial a aluna de iniciação científica Viviane Milício, Marcela Oliveira, Aline Corecha e a grande amiga Giseli Ribeiro pela contribuição, sugestões e discussão.
- Aos técnicos do DEMAR que foram bastante prestativos no auxílio da parte experimental deste trabalho. Especialmente aos Técnicos: Otávio de Souza, Geraldo Prado, Francisco Paiva e Valdir.
- Aos técnicos do DECV que tiveram uma contribuição importante para o desenvolvimento deste trabalho em especial Maria João de Pinho Bastos, Ana Ribeiro e Célia Miranda.
- Aos amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho principalmente Roseli Balestra, Heide Bernardi, Rodrigo Siqueira, Reny Renzetti e Aires Duarte.
- A minha querida irmã Evelyn Moliterno pelo companheirismo, carinho e amizade.
- A primeira igreja Batista em Lorena em especial a Pequeno Grupo e a Igreja Batista de Aveiro pelo apoio, amizade e orações.

Só há duas maneiras de viver a vida: a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.

Albert Einstein

RESUMO

SANTOS, E. M. B. **Avaliação experimental do comportamento de fratura e de erosão de concreto refratário antierosivo.** 2012.124f Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

Os concretos refratários são materiais que apresentam estrutura complexa contendo uma fração de partículas finas ($D < 100\mu\text{m}$) chamada de matriz e outra mais grosseira da ordem de até centímetros compostas por agregados. Dentre as propriedades importantes durante a aplicação dos concretos refratários, este trabalho aborda principalmente a energia de fratura e a resistência à erosão. Para a avaliação dessas propriedades vários estudos vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos. A introdução do método da cunha para propagação estável da trinca é um exemplo, pois este método é utilizado para materiais com estrutura grosseira, como é o caso dos concretos. Já em se tratando de resistência a erosão, pouco se encontra na literatura a respeito desse assunto para concretos refratários. Tendo em vista a aplicação destes materiais, foi avaliado o comportamento da energia de fratura e resistência à erosão de concretos refratário aluminoso convencional antierosivo utilizado na indústria petroquímica com o objetivo de correlacionar os resultados de energia de fratura e a resistência à erosão. Para o desenvolvimento do trabalho foram usados dois concretos a com mesma composição química, variando somente o tamanho de agregado. Foram avaliadas além da energia de fratura e da resistência à erosão outras propriedades foram avaliadas como: os módulos elástico e de ruptura, porosidade aparente, fases cristalinas e microestrutura, e ainda foi realizado um estudo da matriz do concreto. Os resultados mostraram que a energia de fratura aumenta com o aumento do tamanho de agregado para o concreto estudado e a resistência a erosão aumenta com a temperatura de tratamento térmico devido a ceramização da matriz, conforme análise das imagens. Em função dos resultados, pode-se concluir que não foi observada uma boa correlação entre energia de fratura e resistência à erosão. Mas esta correlação de energia de fratura e de resistência à erosão pode ter o mesmo comportamento que a correlação entre comprimento característico e resistência á erosão para faixas específicas de tamanho de agregado.

PALAVRAS-CHAVE: concreto refratário, energia de fratura, método da cunha, erosão.

ABSTRACT

SANTOS, E. M. B. **Experimental evaluation of the fracture and erosion behavior of antierosive refractory castable** . 2012. 124f Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

Castables materials are known to be formed by a complex microstructure containing a fine fraction known as matrix ($D < 100\mu\text{m}$) and another one known as aggregate containing thicker particles up to centimeters in size. Among its most notable properties regarding application, this research primarily addresses to the fracture energy and its erosion resistance. In recent years, some studies have been performed concerning such assessments. As an example, the wedge splitting procedure has been applied in the stable crack propagation method used for some thicker structured materials evaluation such the castables ones. On the other hand, a few data have been gathered concerning castable's erosion resistance. Facing such applications the main goal was the study of conventional aluminous anti erosive castables once it has been used in the petrochemical industry in order to correlate fracture energy and erosion resistance results. On this research, two castables samples with the same chemical composition were tested differing only its aggregate particle grain sizes. Besides fracture energy and erosion resistance, other important properties were evaluated as following: elastic modulus, rupture modulus, apparent porosity, crystalline phases and a castable matrix study was also carried out. The results demonstrate an increase on fracture energy as the studied castable aggregate size also increases and according to images studied, the erosion resistance suffers another increment regarding the thermal treatment temperature increase due matrix ceramization. Based on the obtained results, it can be concluded that no observation was made regarding the fracture energy and erosion resistance but it may exist an energy correlation between them once there is some observed between the characteristic length and the erosion resistance concerning the aggregate size range.

Keywords: castable; fracture energy; wedge splitting method, erosion resistance

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1 - Transformações que podem ocorrer durante o aquecimento de concretos refratários de alumina e contendo CAC.....	29
Figura 5.2 - Quantidade relativa das fases detectadas por DRX, em um concreto ligado com CAC, em função da temperatura de cura.....	30
Figura 5.3 - Desenho esquemático de um ciclone.....	32
Figura 5.4 - Crescimento de trinca durante o impacto da partícula.....	36
Figura 5.5 - Modelo da erosão heterogênea em duas dimensões para materiais com grãos circulares.....	39
Figura 5.6 - Desenho esquemático de um esforço de tração externo aplicado nas pontas das microtrincas.....	40
Figura 5.7 - Curva carga-deslocamento típica de ensaios de propagação estável.....	43
Figura 5.8 - Desenho esquemático da barra prismática utilizadas para a medida de energia de fratura.....	44
Figura 5.9 - Superfície fraturada de uma barra prismática flexionada em 3 pontos.....	45
Figura 5.10 - Esquema da zona de processo de uma trinca para materiais refratários.....	46
Figura 5.11 - Parte da superfície de fraturada de um corpo de prova usado no método da cunha de um concreto refratário sinterizado a 1100°C, mostrando a distribuição dos agregados.....	47
Figura 5.12 - Arranjo para o método da cunha: (a) Disposição dos encostos, dos roletes e da cunha no corpo de prova a ser ensaiado; (b) seção transversal do corpo de prova mostrando o entalhe e as ranhuras laterais; e (c) geometria com as dimensões do corpo de prova.....	48
Figura 5.13 - Relação entre comprimento característico e erosão de um concreto civil.....	52
Figura 5.14 - Fotografia de um corpo de prova fraturado: matriz (fração fina), agregados fraturados e destacados e o rebaixo deixado pelo arrancamento dos agregados.....	53
Figura 5.15 - Representação das ligações individuais dos átomos dentro de um cristal.....	55

Figura 6.1 - Moldes e seus respectivos corpos de prova.....	a.62
Figura 6.2 - Montagem do corpo de prova para o ensaio de energia de fratura.....	65
Figura 6.3 - Fotografia da superfície fraturada do corpo de prova com a grade utilizada para contagem dos agregados.....	66
Figura 6.4 - Equipamento automatizado da ATCP ME-C1198-91.....	67
Figura 6.5 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de módulo elástico com os pontos de apoio e pontos de contato do excitador e receptor.....	67
Figura 7.1 - Mapa de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 110 °C.....	71
Figura 7.2 - Mapa de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 200 °C.....	72
Figura 7.3 - Mapas de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 400 °C.....	73
Figura 7.4 - Mapas de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 600 °C.....	73
Figura 7.5 - Mapas de composição química obtidas por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 800 °C.....	74
Figura 7.6 - Mapas de composição química obtidas por EDS/MEV em amostra tratada a 1000 °C.....	74
Figura 7.7 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 200 °C.....	75
Figura 7.8 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 400 °C.....	76
Figura 7.9 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 600 °C.....	77
Figura 7.10 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 800 °C.....	77
Figura 7.11 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 1000°C.....	78
Figura 7.12 - Difrátogramas de raios X da amostra de matriz após hidratação.	79
Figura 7.13 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 110°C.....	80
Figura 7.14 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação	

seguida de tratamento térmico a 200°C.....	80
Figura 7.15 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 400°C.....	81
Figura 7.16 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 600°C.....	81
Figura 7.17 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 800°C.....	82
Figura 7.18 - Difrátogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico 1000°C.....	82
Figura 7.19 - Curva de dilatação térmica da amostra da matriz após hidratação e secagem a 110°C.....	83
Figura 7.20 - Curvas termogravimétrica (TG) da amostra da matriz tratada a 110°C.....	84
Figura 7.21 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra da matriz tratada a 110°C.....	84
Figura 7.22 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 100°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 600°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 1000 °C, (e) PAA e (f) PAA-G.....	86
Figura 7.23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 110°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 200°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 400 °C, (f) PAA e (g) PAA-G.....	89
Figura 7.24 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 600°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 800°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 1000 °C, (e) PAA e (f) PAA-G.....	90
Figura 7.25 - Difrátograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo não hidratado.....	91
Figura 7.26 - Difrátograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo seco a 110°C.....	92
Figura 7.27 - Difrátograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo tratado a 600°C.....	92
Figura 7.28 - Difrátograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo tratado a 1000°C.....	93
Figura 7.29 - Resultados de absorção de água e porosidade das amostras de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110 °C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.....	95

Figura 7.30 - Resultados do módulo de ruptura e módulo de Young dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo PAA e PAA-G tratados a 110°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.....	96
Figura 7.31 - Curvas representativas carga-deslocamento utilizadas na determinação da energia de fratura dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110 °C(a) e (b), 600 °C (c) e (d) e 1000°C (e) e (f).....	98
Figura 7.32 - Resultados de energia de fratura dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110°C, 600°C e 100 0°C.....	100
Figura 7.33 - Fotografia da região de fratura de um corpo de prova do método da cunha definindo-se dois lados do corpo de prova (a) e (b).....	101
Figura 7.34 - Resultados da resistência à erosão do concreto aluminoso antierosivo tratados a 110°C, 600°C, 800°C e 1000°C	103
Figura 7.35 - Fotografias da superfície de erosão dos concretos tratados em diferentes temperaturas antes e após a erosão.....	105
Figura 7.36 - Imagens obtidas por lupa estereoscópica da região erodida dos corpos de prova tratados em diferentes temperaturas.....	106
Figura 7.37 - Fotografias da amostra de concreto PAA-G tratada a 600°C submetidas à erosão, infiltrada e cortada.....	107
Figura 7.38 - Micrografias de MEV da amostra de concreto PAA-G tratada a 600°C submetidas à erosão mostrando o comportamento da estrutura após teste de erosão.....	108
Figura 7.39 - Resultados do comprimento característico em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA.....	109
Figura 7.40 - Resultados do comprimento característico em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA-G.....	110
Figura 7.41 - Resultados energia de fratura específica em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA-G.....	110
Figura 7.42 - Resultados energia de fratura específica em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA-G.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Energia de fratura de alguns materiais encontrados na literatura.....	50
Tabela 6.1 - Composição química dos concretos PAA e PAA-G.....	59
Tabela 6.2 - Distribuições granulométricas dos concretos PAA e PAA-G.....	60
Tabela 6.3 - Propriedades e parâmetros de processo do Concreto PAA	60
Tabela 6.4 - Temperatura de tratamento térmico para cada grupo de corpos de prova.....	63
Tabela 6.5 - Especificação do grão de carvão de silício utilizado no teste de erosão.....	70
Tabela 7.1 - Pontos indicados na Figura 7.22 (a) e suas respectivas composições químicas.....	87
Tabela 7.2 - Pontos indicados na Figura 7.22 (b) e suas respectivas composições químicas.....	87
Tabela 7.3 - Pontos indicados na Figura 7.22 (c) e suas respectivas composições químicas.....	88
Tabela 7.4 - Massa específica dos concretos PAA e PAA-G tratados a 110 °C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.....	94
Tabela 7.5 - Carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento total do atuador (s) e razão B/A, dos concretos PAA e PAA-G tratados nas diferentes temperaturas.....	99
Tabela 7.6 - Percentual de agregados fraturados, destacados e intactos.....	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
3 JUSTIFICATIVAS	22
4 ORIGINALIDADE	23
5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
5.1 Definições	24
5.2 Evolução histórica	24
5.3 Hidratação e desidratação do concreto refratário	27
5.4 Principais aplicações dos concretos refratários	31
5.4.1 Ciclones	31
5.5 Propriedades dos refratários	33
5.5.1 Resistência à erosão	33
5.5.2 Mecânica da Fratura	40
5.5.2.1 Energia de fratura	41
5.5.2.1.1 Métodos para determinação de energia de fratura	44
5.5.2.1.2 Comprimento característico	51
5.5.2.1.3 Comportamento do agregado na propagação estável de trinca	53
5.5.3. Módulos elásticos	54
4.5.4 Módulo de ruptura	58
6 MATERIAIS E MÉTODOS	59
6.1 Materiais	59
6.2 Metodologia	61
6.2.1 Produção dos corpos de prova	61
6.2.2 Avaliação das amostras produzidas com a matriz	63
6.2.3 Avaliação da energia de fratura pelo método da cunha e contagem de agregados	64
6.2.4 Avaliação do módulo de ruptura	66

6.2.5 Avaliação do módulo de Young	66
6.2.6 Determinação da absorção de água e porosidade	67
6.2.7 Avaliação microestrutural das superfícies polidas	68
6.2.8 Fases cristalinas presentes	69
6.2.9 Avaliação da resistência á erosão	69
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
7.1 Resultados do estudo da matriz do concreto	71
7.1.2 Análise microestrutural da matriz do concreto	71
7.1.4 Avaliação das fases presentes na matriz do concreto	78
7.1.5 Avaliação das análises térmicas da matriz do concreto	83
7.2 Resultados referentes ao estudo do concreto	85
7.2.1 Avaliação microestrutural do concreto	85
7.2.2 Avaliação das fases cristalinas presentes nas amostras do concreto	91
7.2.3 Avaliação da absorção de água e porosidade aparente e massa específica das amostras do concreto	93
7.2.4 Avaliação da resistência à flexão e módulo de Young do concreto	96
7.2.5 Avaliação da energia de fratura do concreto	97
7.2.6 Avaliação da porcentagem de agregados fraturados	101
7.2.7 Avaliação da resistência de erosão do concreto	103
7.2.8 Verificação da correlação entre energia de fratura e resistência à erosão	109
8 CONCLUSÕES	113
9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	114
REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

Devido a sua resistência a altas temperaturas e resistência a erosão os concretos refratários são utilizados na indústria petroquímica.

Os concretos refratários são materiais que apresentam estrutura complexa contendo uma fração de partículas mais fina (com diâmetros $< 100 \mu\text{m}$) chamada de matriz e outra mais grosseira (da ordem de até centímetros) composta por agregados.

Na prática o concreto é submetido simultaneamente a uma combinação de esforços, além de estar sujeito a variações de volume, a agentes agressivos, à fluência, erosão e a variações de temperatura.

Desta forma algumas propriedades destes materiais requerem maiores atenções, destacando-se o módulo de ruptura, o coeficiente de expansão térmica linear, o módulo de elasticidade, a condutividade térmica, a resistência à propagação de trinca, a resistência à erosão, resistência ao dano por choque térmico e a energia de fratura.

A energia de fratura é definida como o trabalho médio por unidade de área projetada para se propagar uma trinca. Portanto para se determinar corretamente a energia total de fratura, a propagação da trinca deve ser estável. Para isso, a energia acumulada no corpo de prova e na máquina de ensaios deve ser a menor possível. A medida de energia de fratura é predominantemente realizada pelo ensaio de flexão em três pontos em barras prismáticas, de pequenas dimensões (25 x 25 x 150) e entalhadas. Porém, devido às suas pequenas dimensões a área de fratura pode não ser representativa da microestrutura do material, principalmente se existirem agregados com tamanhos grandes. Como no caso dos refratários o tamanho da zona de processo também deve ser menor que a dimensão do corpo de prova. Por esta razão, a caracterização da energia de fratura deve ser realizada em corpos de prova com dimensões maiores. Para se trabalhar com dimensões relativamente maiores sem problemas de excesso de armazenamento de energia no corpo de prova avaliado e na máquina pode ser utilizado o método patenteado por Tschegg, o “Wedge Splitting- Test” que também é conhecido como “Método da Cunha”. Alguns pesquisadores vêm contribuindo para a implantação e melhoria deste método que é aplicado não somente para materiais cerâmicos refratários, mas também para concretos da construção civil,

que é a origem da aplicação deste método.

Além das aplicações em altas temperaturas, um concreto refratário pode ser ainda submetido a situações em que podem ocorrer interações mecânicas entre a superfície do mesmo e de um fluido, ocasionando a perda de material. Esta forma de desgaste é denominada erosão. Normalmente os concretos utilizados em ciclones na indústria petroquímica apresentam com frequência o desgaste por erosão.

Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento de concretos aluminosos antierosivos, utilizados na indústria petroquímica. Os concretos avaliados neste trabalho foram fornecidos pela Indústria Brasileira de Artigos Refratários (IBAR), sendo um concreto comercial do tipo PAA, e outro com tamanho de partículas maiores, de aproximadamente 4,75 mm, que foi exclusivamente desenvolvido para este trabalho denominado (PAA-G). Tendo em vista a aplicação destes materiais, foi avaliado o comportamento da energia de fratura e resistência à erosão dos concretos PAA e PAA-G com o objetivo de correlacionar os resultados de energia de fratura e a resistência à erosão.

Para isso, foram avaliadas a energia de fratura, módulos elásticos, módulo de ruptura, porosidade aparente, fases cristalinas, microestrutura e resistência à erosão.

Além disso, foi realizado um estudo da matriz do concreto utilizado, no Departamento de Cerâmica e do Vidro na Universidade de Aveiro em Portugal, sob a supervisão do Prof. Augusto Lopes. Amostras produzidas a partir da matriz, ou seja, a parte fina do concreto, foram analisadas por difração de raios X, dilatometria e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

2 OBJETIVOS

- Contribuir para a melhoria do conhecimento e aplicação do método da cunha para avaliar a energia de fratura de concretos refratários;
- Avaliar a influência da temperatura de queima na energia de fratura e na resistência à erosão de um concreto antierosivo comercial medidas em temperatura ambiente;
- Correlacionar os resultados de energia de fratura com os de resistência à erosão de um concreto refratário antierosivo comercial;
- Estudar o comportamento microestrutural da matriz de um concreto antierosivo em função da temperatura de queima.

3 JUSTIFICATIVAS

O método da cunha foi introduzido inicialmente para estudar a energia de fratura de materiais da indústria da construção civil (argamassas e concretos) e somente algum tempo após é que foi introduzido para concretos refratários. No Brasil esse método foi introduzido entre 2006 e 2007, inicialmente no GEMM/DEMa/UFSCar e depois no DEMAR/EEL/USP. Apesar da energia de fratura ser um assunto bastante estudado, ainda há muitas dúvidas na sua medida e interpretação de seus resultados. Esperava-se que esse trabalho de doutorado venha contribuir sob os aspectos técnico e científico para a área de cerâmicas refratárias.

A microestrutura dos concretos é dependente das condições de preparo, composição química, mineralógica e granulométrica e da temperatura e tempo de queima. Consequentemente, as propriedades físicas, mecânicas, químicas e tecnológicas variam em função das condições de preparo citadas acima. Nesse sentido, foram avaliadas as propriedades de energia de fatura e resistência à erosão em função da temperatura de queima de dois concretos contendo a mesma composição química e diferentes tamanhos de agregados.

Na literatura não se encontra praticamente nada correlacionando essas duas propriedades importantes dos refratários. Existem algumas, mas poucas, publicações envolvendo erosão e comprimento característico.

A matriz, que é a parte fina, tem um papel importantíssimo nas propriedades de um concreto refratário. Por esta razão, nesse trabalho a matriz foi estudada separadamente sob alguns aspectos, principalmente sob o ponto de vista de variação microestrutural.

4 ORIGINALIDADE

A originalidade deste trabalho consiste na comparação entre a propriedade mecânica de energia de fratura e da resistência à erosão de um concreto refratário antierosivo comercial usado como revestimento de equipamentos para a indústria petroquímica.

Não existe na literatura informações a respeito da correlação de energia de fratura e resistência à erosão, mas somente algumas publicações correlacionando o comprimento característico e a erosão. Como o comprimento característico é uma propriedade calculada a partir de medidas diretas, como o módulo elástico e a tensão de ruptura, e inclusive a energia de fratura, decidiu-se então fazer essa comparação entre essas duas grandezas: energia de fratura e resistência à erosão.

Apesar do espalhamento dos resultados produzidos de energia de fratura e resistência à erosão, nesta tese, pode-se concluir que este objetivo foi alcançado e que, além disso, ativou a intenção de se continuar nesse caminho da investigação sobre o assunto justificável pela escassez de conhecimentos mais aprofundados no tema.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Definições

Refratário: Material cerâmico, utilizando matérias-primas naturais ou sintéticas, conformado ou não, geralmente não-metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas (ABNT NBR8826,1997).

Concreto refratário: Produto não-conformado de pega hidráulica, pega química ou pega ao ar. Consiste na mistura de um ou mais agregados refratários de granulometria adequada, com ligantes tais como: cimento aluminoso, sílica coloidal, alumina hidratada e fosfatos. Pode conter ainda aditivos e componentes não cerâmicos (NBR8826,1997).

Agregado refratário: Produto refratário constituído essencialmente de materiais granulares, em faixas granulométricas da ordem de até centímetros (LEE et al, 2001), natural, beneficiado ou sintético, geralmente utilizado na fabricação de outros refratários (ABNT NBR8826,1997).

Matriz: Parte do refratário de menor estabilidade físico-química, de maior área superficial e maior reatividade, constituída de partículas mais finas, algumas vezes submicrométricas (LEE et al, 2001). Estas partículas podem conter um ou mais cristais, mas geralmente são fragmentos de cristais que sofreram algum processo de cominuição; geralmente, a matriz contribui muito com a sinterização/ceramização de um produto refratário (NBR8826,1997).

5.2 Evolução histórica

O entrelaçamento histórico entre os processos térmicos de manufatura e a tecnologia dos refratários começa com a descoberta do fogo. A natureza forneceu os primeiros refratários como cadinho de rocha, onde metais eram amolecidos para dar forma às ferramentas primitivas (HARBISON-WALKE, 2005).

Os primeiros concretos refratários foram produzidos na França por Sainte-Clarie Deville, antes de 1856. Nesta época foram produzidos cadinhos a partir da mistura de água, agregados de coríndon e o produto da reação térmica da

alumina e cal. A produção destes cadinhos foi possível devido a ação da ligação hidráulica da cal com alumina. Ligação esta que já tinha sido apreciada muito antes pelos egípcios em 2500 a.C. e pelos romanos 75 a.C., mas apenas em 1756 com o trabalho de John Smeaton que ocorreu um avanço notável no desenvolvimento do cimento. Neste trabalho o autor percebeu que a calcinação de certas pedras calcárias poderia produzir pós com propriedades hidráulicas (HELENE; LEVY, 2003, KOPANDA; MACZURA, 1987, LEE et al, 2001).

Em 1940 seguindo os trabalhos de L. G. Vicat (1846) na França e Joseph Aspdin na Inglaterra, esses cimentos foram chamados de “naturais” e depois chamados de cimento Portland, os quais consistiam em um silicato de cálcio preparado por calcinação do clinker, com uma mistura de cal e argila (LEE et al, 2001).

O desenvolvimento dos primeiros cimentos de aluminato de cálcio (CACs) foi a partir dos problemas devido à degradação dos cimentos de silicatos cálcio quando expostos a ação de água contendo sulfatos. Em 1929 concretos refratários constituídos com CAC foram fabricados industrialmente nos EUA e em 1939 no Japão, (LEE et al, 2001, SCRIVENER;CAPMAS, 2004).

Apenas em 1950 experimentos começaram a ser realizados com materiais puros. A Alcoa e a Lafarge começaram comercializar nesta época CAC's de alta pureza especificamente desenvolvido para a indústria de refratários, resultando em uma larga escala de cimento de alta alumina (HAC) preparado com a mistura de alumina pura com cal e contendo pequena quantidade de sílica e óxido de ferro (KOPANDA; MACZURA, 1987, LEE et al, 2001).

Nos primeiros concretos refratários fabricados, os agregados usados eram argilas calcinadas e pedaços de tijolos refratários queimados. A alumina tabular já estava disponível em 1940, embora não fosse largamente usada como refratário monolítico por causa do alto custo (LEE et al, 2001).

Em 1960 concretos a base de CAC de alta pureza e agregados de alumina tabular eram comuns trazendo vantagens na refratariedade, resistência à erosão e à abrasão. Entretanto, eles tinham a composição simples consistindo de agregados refratários e cimento, o último adicionado em quantidade suficiente para dar a resistência apropriada à temperatura ambiente. A maior desvantagem destes concretos convencionais, contendo mais de 30% de cimento, era a grande quantidade de água requerida para conformação que aumentava a porosidade e

diminuía a resistência mecânica do material. Diversas melhorias nas características e propriedades dos refratários foram obtidas devido à alta pureza dos cimentos e agregados desenvolvidos neste período, enquanto a base da tecnologia continuou a mesma (LEE et al, 2001).

Mais tarde, em 1970, materiais refratários foram fabricados com reduzido teor de cimento com base na patente de Prost de 1969. Estes concretos de baixo teor de cimento (LCC) contêm no máximo 2,5% em massa de cal, isso é possível devido a redução drástica da quantidade no cimento, que é parcialmente substituído por partículas finas de microsilica e alumina reativa e distribuição uniforme dentro da mistura, com auxílio de defloculantes e aditivos similares. A distribuição de tamanho dos agregados foi também alterada de modo que os interstícios são progressivamente preenchidos por grãos finos para obter o máximo da densidade de empacotamento, o que também aumenta a quantidade de água utilizada para fluir (FIROOZJAEI et al, 2010, KOPANDA; MACZURA, 1987, LEE et al, 2001).

Posteriormente, os concretos contendo ultra baixo teor de cimento (ULCC) caracterizados por menor quantidade de CaO contida ($< 1,0\%m/m$) foram desenvolvidos. Concretos de baixo e ultra baixo teor cimento geralmente apresentam microestrutura com baixa porosidade e alta resistência durante baixa ($< 500^{\circ}C$) e intermediária faixa de temperatura (500 - $600^{\circ}C$). Além disso, a baixa quantidade de CaO melhora a resistência a alta temperatura e a resistência à corrosão (KOPANDA; MACZURA, 1987, LEE et al, 2001).

Em meados de 1980 uma nova família de concretos refratários foi desenvolvida, os concretos de fluência livre ou autoescoantes (SFCs). Esses são LCCs ou ULCCs com uma consistência que depois da mistura que permite fluir sem aplicação de energia externa. A tecnologia autoescoante é um preparo de caminho para novas técnicas, referidas como projetados. Embora as características dos LCCs projetados fossem primeiramente publicados em 1986, só depois do advento da tecnologia autoescoante que o projetado tornou-se uma ferramenta mais efetiva de instalação (LEE et al, 2001).

Hoje em dia, concretos refratários estão disponíveis contendo CACs baixo, intermediária ou alta pureza. As quantidades dos CACs variam em grandes (convencional), pequenas quantidades (LCCs e ULCCs), e livre de cimento, que são combinados com uma larga variedade de aditivos, e agregados. Concretos

livres de cimento são usados em numerosas aplicações em contato com ferro e aço fundido, em que a eliminação de CaO da matriz refratária melhora o comportamento em alta temperatura. Assim, concretos usam uma variedade de mecanismos de ligação que incluem argila, gel, alumina hidratável, sílica coloidal e fosfato. Outras adições para concretos incluem o uso de fibras de aço inoxidável e fibras “bake-out”; as primeiras para prevenir dano por choque térmico e as segundas para aumentar a permeabilidade da água removida durante o período de desidratação (LEE et al, 2001).

5.3 Hidratação e desidratação do concreto refratário

Os CACs constituem os agentes ligantes mais utilizados em aplicações industriais, devido principalmente a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica à verde aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso (MACZURA et al, 1993, OLIVEIRA, 2007).

Os CACs possuem composição química que varia entre 40 a 80% de Al_2O_3 e são constituídos principalmente pelas fases: $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), cerca de 40 a 70% do produto; $\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), que é a segunda em proporção (< 25%) e a fase $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), em teores de 3% ou menos. Estas fases reagem com a água formando os hidratos aluminato de cálcio (LEE et al 2001, LUZ; PANDOLFELLI, 2011, SCRIVENER; MAPMAS, 2004).

O processo de hidratação das partículas de cimento em água envolve três etapas distintas: dissolução de íons, nucleação e precipitação de fases hidratadas. Quando partículas de cimento entram em contato com a água, fases anidras de aluminato de cálcio começam a dissociar e liberam íons cálcio (Ca^{2+}) e tetra hidróxido aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) no meio líquido. O processo de dissolução ocorre até que a concentração desses íons na solução aquosa alcance o nível de saturação, e ocorre sua precipitação na forma de hidratos de aluminato de cálcio, por meio de mecanismos de nucleação e crescimento. A precipitação dos primeiros produtos hidratados diminui a concentração de íons em solução para níveis abaixo da condição de saturação, favorecendo a dissociação de fases anidras. Isso resulta num processo contínuo de dissolução-precipitação que ocorre até que a maioria (ou toda) fase anidra tenha reagido. Desde que a

nucleação heterogênea na superfície das partículas seja favorecida, as fases hidratadas precipitadas tendem a formar fortes ligações entre partículas vizinhas, promovendo o enrijecimento ou pega do concreto (LUZ; PANDOLFELLI, 2011, OLIVEIRA et al, 2007, SCRIVENER; MAPMAS, 2004).

Alguns compostos podem atuar como retardadores ou aceleradores de pega tais como: ácidos hidroxi-carboxílico e seus sais, carboidratos, ácido bórico e seus sais e sais de fosfato. A ação dos aditivos retardadores do processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio pode ocorrer por meio de dois mecanismos. O primeiro consiste na diminuição a concentração do íon Ca^{2+} em solução, favorecendo a formação de hidratos mais solúveis o que aumenta o tempo necessário a precipitação dos mesmos. O segundo é baseado na dificuldade imposta ao processo de dissolução do cimento anidro, por meio da formação de camadas adsorvidas sobre a superfície das partículas de cimento dificultando a aproximação das moléculas de água (GARCIA et al 2007)

Os concretos refratários que utilizam fosfato em sua composição possuem boa resistência a corrosão e elevada resistência a erosão. A perda dos agentes ligantes, decorrente da decomposição de fosfato foi observado pelo progressivo aumento da permeabilidade em função da temperatura de tratamento térmico de 110 a 1000°C (MIYAJI et al,2009).

Além dos aditivos citados a microsilica é amplamente utilizado em concretos refratários, pois melhora significativamente seu empacotamento durante a moldagem, sua fluidez e resistência mecânica a verde. Em elevadas temperaturas também são observadas diversas vantagens, tais como aumento na resistência à corrosão e resistência ao choque térmico, características advindas principalmente da fase mulita, que se forma devido à reação entre alumina e microsilica nas condições de trabalho (ANJOS et al,2004).

A Figura 5.1 ilustra o processo de hidratação, desidratação e sinterização de um concreto refratário à base de alumina e contendo CAC, indicando as regiões de temperatura em que ocorrem as formações e transformações de fases. Na parte superior da figura têm-se o cimento, apresentando as fases CA, CA_2 , C_{12}A_7 , na presença de água (H) e dos agregados de alumina (A).

Figura 5.1 - Transformações que podem ocorrer durante o aquecimento de concretos refratários de alumina e contendo CAC (Adaptada de AUVRAY et al, 2007).

Essas fases, quando em contato com água, se hidratam e se transformam em vários hidratos cujas estruturas cristalinas dependem da temperatura, como mostrado na figura, na faixa de 20°C a 350°C. As substâncias simbolizadas por AH_3 e C_3AH_6 são representativas de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ e $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, respectivamente. Quando a temperatura é aumentada, esses hidratos se decompõem e formam CA, CA₂ e até CA₆ dependendo da oferta e reatividade da alumina, sendo que acima de 600°C não existem mais hidratos (AUVRAY et al, 2007, MACZURA et al, 1993).

O processo de hidratação é fortemente dependente da temperatura (SCRIVENER; MAPMAS, 2004). E a detecção das fases presentes por difração

de raios X também sofre grande influência pela temperatura de cura do concreto. Esse efeito é mostrado na Figura 5.2. Considerando que a cura tenha ocorrido em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) seria possível a detecção apenas da fase CA indicada na figura como uma detecção média. A fase α AH₃ não poderia ser detectada, as fases C₃AH₆ e C₂AH₈ seriam detectadas apenas traços, e CAH₁₀ uma detecção muito baixa.

Figura 5.2 - Quantidade relativa das fases detectadas por difração de raios X, em um concreto ligado com CAC, em função da temperatura de cura. (MACZURA et al, 1983).

As transformações que ocorrem no processo de hidratação e desidratação promovem uma mudança microestrutural podendo levar a um aumento ou diminuição da resistência mecânica do refratário (KAKROUDI et al, 2008, LEE et al, 2001).

Alguns trabalhos mostram que quando concretos ou pasta de CAC são aquecidos entre 200 e 300°C, sua resistência mecânica é reduzida em relação aquela do concreto somente curado e isso é atribuído ao aumento da porosidade provocada pela perda da água de hidratação. Porém a partir de 1100°C há uma visível recuperação do módulo de elasticidade devido ao início da formação de ligações cerâmicas. (AUVRAY et al, 2007, RAMAL et al, 2004, RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

5.4 Principais aplicações dos concretos refratários

Devido a sua resistência a altas temperaturas os concretos refratários são usados predominantemente como revestimentos de fornos e equipamentos industriais para processamento de outros materiais em elevadas temperaturas, como ferro e aço, cimento, vidro e petróleo. (CARTE; NORTON, 2007, HARBISON-WALKE, 2005, LEE et al, 2001). Nestes seguimentos, os refratários são utilizados nos mais variados tipos de equipamentos como: fornos rotativos, fornos de indução, alto forno, carro torpedo, painéis, forno de pelotização, forno de cozimento de anodos entre outros. Na indústria petroquímica os refratários são usualmente utilizados em: dutos, regeneradores, caldeiras, vasos separadores e ciclones. Dentre estas aplicações foi dado um destaque a utilização em ciclones uma vez que o concreto utilizado neste trabalho é aplicado neste equipamento.

5.4.1 Ciclones

Os ciclones são equipamentos que separam partículas sólidas da corrente de um fluido pela ação da força centrífuga exercida pelas partículas. Esta força separa os sólidos do fluido quando as partículas entram em contato com as paredes do ciclone e se direcionam para a base do mesmo, onde são coletadas (AVCI; KARAGOZ, 2003, CARDOSO, 2008, FOUST et al, 1980).

O ciclone exemplificado na Figura 5.3 é composto por uma parte cônica e outra cilíndrica, que juntas formam o corpo do ciclone. A entrada do ciclone é usualmente tangencial à parede da parte cilíndrica próxima ao topo. O tubo de saída do gás, usualmente chamado de vórtex ou *finder*, é fixo na parte superior do ciclone (PERRY et al, 2008).

Além de serem usados amplamente para remoção de partículas do ar ou de gases de processos. Esses equipamentos são também utilizados como reator químico e trocador de calor, para secagem de materiais granulares e combustão de óleo. Em refinarias de petróleo, os ciclones são utilizados para assegurar a continuidade do processo para obtenção da gasolina, retendo o catalisador e impedindo sua emissão para a atmosfera, evitando a perda e amenizando o efeito poluente. Sua grande aplicabilidade deve-se ao seu baixo custo de operação e

fácil manutenção, como também à possibilidade de suportar severas condições de temperatura e pressão (SILVA, 2006).

Figura 5.3 - Desenho esquemático de um ciclone (SOLER&PALAU, 2010).

Os ciclones são fabricados utilizando chapas soldadas de aço inoxidável austenítico (18Cr-8Ni) série 304H e revestidos internamente, quase que na sua totalidade, por material refratário antierosivo. O uso do aço inoxidável austenítico (18Cr-8Ni) se faz necessário para que o ciclone resista às altas temperaturas de operação (600°C a 850°C aproximadamente). O emprego de revestimento interno tem como função aumentar a resistência do equipamento à erosão causada pelo contato da mistura abrasiva de gás-catalisador em alta velocidade tangencial e helicoidal com a parede interna dos ciclones (GOMES, 2010).

A eficiência do ciclone, entretanto, não é maior devido à velocidade de entrada de gás ser limitada para evitar a erosão excessiva das paredes do ciclone. A erosão resulta do atrito das paredes do ciclone com as partículas que descem em espiral, causando buracos nas paredes, que exigem que sejam feitas paradas não programadas que trazem prejuízos. Desta forma, um melhor entendimento do mecanismo de erosão permite melhorar a resistência à erosão aumentando o tempo de vida do refratário e conseqüentemente, diminuindo os gastos com paradas não programadas (DA SILVA et al, 2003).

5.5 Propriedades dos refratários

Neste tópico será feita uma abordagem das propriedades dos refratários utilizados neste trabalho dando ênfase a resistência à erosão e energia de fratura.

5.5.1 Resistência à erosão

Visando reduzir os custos de manutenção e o risco de paradas não planejadas da linha de produção, os concretos refratários utilizados na indústria petroquímica, em equipamentos como o ciclone, devem ser resistentes à erosão, pois a velocidade das partículas pode chegar a 30 m/s (ENGMAN, 1995, SANTOS et al , 2006).

Segundo a norma ASTM G 40-42, a erosão é definida como a perda progressiva de material de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre a superfície e um fluido, sendo este, multicomponente ou contendo partículas líquidas ou sólidas impactantes. O fenômeno de erosão tem sido estudado desde o século XIX, mas o primeiro artigo técnico sobre este assunto foi publicado somente no século XX. Uma análise mais fundamentada envolvendo análise de superfícies erodidas ocorreu apenas mais tarde (VICENZI, 2007).

Para compreender o mecanismo de erosão é preciso conhecer a natureza e a magnitude das forças agindo entre a partícula erosiva e a superfície do material alvo durante o breve contato destes. Estas forças transferem energia da partícula ao material alvo e determinam a extensão e a morfologia da deformação resultante do impacto, podendo levar a remoção de material do alvo atingido. A interação com as partículas sugere, então, que materiais dúcteis e frágeis apresentam diferentes respostas à solicitação erosiva. Os materiais frágeis têm grande susceptibilidade a trincas e microfissuras. Portanto, são removidos pela coalescência de trincas que divergem do ponto de choque da partícula com a superfície (VICENZI, 2007).

A resposta de diferentes materiais ao desgaste erosivo depende também das condições em que esta solicitação ocorre, pois algumas variáveis afetam a severidade da erosão. Os principais fatores responsáveis pelo processo de erosão podem ser classificados da seguinte forma:

a) Operacionais:

- velocidade de partícula - A velocidade de impacto das partículas erodente tem um efeito significativo sobre a taxa de erosão (ΔE) de um material, dada pela razão entre o material perdido no desgaste e a sua quantidade original. A dependência com a velocidade é caracterizada por um expoente p e é dada pela Equação seguinte:

$$\Delta E = \alpha V^p \quad (5.1)$$

em que:

ΔE é a taxa de desgaste erosivo (g/g);

V é a velocidade de impacto (m/s);

p é uma constante do material.

α é a constante de proporcionalidade.

O valor de p para metais é aproximadamente 2, para cerâmicos 3 e polímeros 5.

- ângulo de ataque - o desgaste por erosão é máximo a um ângulo de impacto de 90° , reduzindo gradualmente até o ângulo de 30°
- temperatura - o volume erodido diminui com o aumento da temperatura, uma explicação seria o fato dos agregados se expandirem a temperaturas elevadas criando uma tensão compressiva residual que melhora a resistência a erosão, além disso a altas temperaturas pode ocorrer deformação plástica.
- fluxo de partículas - elevada concentração de partículas a taxa de erosão diminui devido a interferência de outras partículas (SANTOS et al , 2006, YANG et al 2012).

b) Propriedades das partículas erosivas:

- tipo de material

- tamanho - o decréscimo no tamanho da partícula geralmente causa a diminuição do volume erodido, provavelmente devido a menor energia cinética das partículas com pequeno tamanho.
- propriedades físicas e mecânicas - valores de dureza superiores, resulta em uma maior capacidade em provocar desgaste por erosão (SANTOS et al , 2006).

c) Propriedades da superfície:

- propriedades físicas e mecânicas - falhas superficiais são catalisadores para o início de propagação de trincas durante o uso. Assim, a profundidade e a distribuição das trincas superficiais influenciam na taxa de erosão.
- rugosidade
- tamanho de grão
- porosidade - quanto maior a porosidade menor a resistência à erosão (SANTOS et al , 2006, YANG et al 2012).

Erosão em Materiais Cerâmicos

Em materiais frágeis, a erosão ocorre por mecanismos distintos de metais, isto é, esta classe de materiais é menos susceptível a temperaturas ordinárias a deformações plásticas do que os metais. Desta forma, a erosão em materiais cerâmicos ocorre pela propagação e intersecção de trincas produzidas pelo impacto de partículas erosivas (VICENZI, 2007).

A Figura 5.4 mostra crescimento de trincas durante o impacto da partícula erosiva. Trincas radiais são formadas quando a superfície está sob carregamento durante o impacto. São orientadas perpendicularmente à superfície e agem principalmente na degradação da resistência mecânica do material. As trincas laterais, por sua vez, estão mais relacionadas ao desgaste por erosão e se formam paralelamente à superfície do material, assim que a partícula deixa de sollicitá-la (SANTOS et al , 2006).

Figura 5.4 - Crescimento de trinca durante o impacto da partícula. O sinal (+) representa a superfície sob carregamento e o (-) indica a retirada de carga por parte da partícula. A região escura denota deformação irreversível (SANTOS et al, 2006).

Basicamente, existem dois modelos que usualmente são aceitos para explicar o mecanismo de fratura desses materiais. Um está baseado na fratura puramente elástica e o outro na fratura elasto-plástica. Nestes dois modelos, assume-se que o impacto da partícula é normal à superfície do alvo. Outra aproximação feita em ambos é que a erosão é dada como a somatória do impacto de partículas isoladas, sem que haja interação entre elas. Adicionalmente, consideram a ocorrência da erosão inteiramente por propagação de trincas e quebra de partes do material. A diferença principal entre os modelos é quanto a

suposta contribuição da deformação plástica no processo de formação de trincas (EVANS; WILSHAW, 1976, WIEDERHORN; LAWN, 1979).

Esses modelos vão depender do tamanho e da massa específica das partículas impactantes. A fratura puramente elástica funciona muito bem para as partículas nas quais o raio no ponto de impacto é maior que do que o raio crítico ($> 200 \mu\text{m}$) e produzem trincas cônicas chamadas de trincas Hertzianas. Entretanto, é necessário que haja uma intersecção entre as várias trincas cônicas para que material seja arrancado da superfície. O outro modelo, da fratura elasto-plástica, é aceito para partículas pequenas, as quais produzem trincas laterais e radiais. Neste caso, a remoção de material pode acontecer sem que haja essa intersecção entre as trincas (EVANS; WILSHAW, 1976, WIEDERHORN; LAWN, 1979).

O modelo puramente elástico assume que a taxa de erosão é proporcional à quantidade de material removido em cada impacto isolado. O volume erodido, V , é calculado a partir da profundidade de penetração e do tamanho máximo das trincas laterais geradas durante o impacto. Assim, o modelo que descreve a taxa de erosão:

$$V \propto v_0^{3,2} \cdot r^{3,7} \rho^{1,6} \cdot K_{IC}^{-1,3} \cdot H^{-0,25} \quad (5.2)$$

em que:

V é o volume erodido (m^3).

v_0 é a velocidade da partícula (m/s).

r é o raio da partícula (m).

ρ é a massa específica da partícula (kg/m^3).

K_{IC} é o fator de intensidade de tensão crítico do alvo ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

H é a dureza do material alvo (Pa) (EVANS; WILSHAW, 1976).

O modelo elasto-plástico pode também ser aplicado assumindo que o tamanho da trinca lateral é proporcional ao tamanho da trinca radial, e que a profundidade das trincas laterais é proporcional à penetração máxima de partícula. A seguinte expressão para a taxa de erosão pode ser obtida:

$$V \propto v_0^{2,4} \cdot r^{3,7} \cdot \rho^{1,2} \cdot K_{IC}^{-1,3} \cdot H^{-0,1} \quad (5.3)$$

Essa teoria se aplica de maneira mais adequada a altas temperaturas, quando o desgaste ocorre tanto de maneira frágil, com a formação de trincas laterais, como dúctil, com a presença de deformação plástica. (WIEDERHORN; LAWN, 1979).

No estudo do impacto de partícula sólidas na superfície de um material frágil observa-se que a área de contato entre a partícula e o material alvo é deformada plasticamente devido à alta compressão, além disso, são formadas tensões de cisalhamento e uma trinca radial (VICENZI, 2007).

Foi avaliada a resistência à erosão de corpos cerâmicos produzidos à base de alumina com e sem fase vítrea, erodido por uma alumina eletrofundida, e observou-se que a taxa de desgaste é fundamentalmente influenciada pelas fases presentes, notoriamente, pela porosidade (tamanho e quantidade) e pela presença de fase vítrea (distribuição e quantidade). Além disso, constatou-se que a temperatura do ensaio influi de maneira decisiva para aumentar o desgaste dos corpos cerâmicos submetidos à erosão (VICENZI, 2007).

Segundo a literatura, existem concretos que apresentam uma melhora nos resultados de resistência à erosão quando queimados em temperatura elevadas. Por outro lado, existem concretos que a resistência à erosão permanece praticamente constante para toda uma faixa de temperatura de queima o que indica que a utilização de tais concretos possibilita uma economia de energia, pois permite a sua queima em temperaturas mais baixas (SANTOS et al, 2006).

O modelo mais aceito na descrição da erosão de concretos refratários é conhecido como “efeito sombra”. Este modelo aproxima os agregados a esferas e supõe que estas são completamente resistentes à erosão. Assim, somente a área da matriz localizada entre as esferas é erodida por impacto direto das partículas. À medida que a erosão da matriz ocorre, os agregados se sobressaem em relação a superfície, protegendo a matriz por meio do “efeito sombra” (ENGMAM, 1995, SANTOS et al, 2006).

Este modelo sugere que a dependência entre o desgaste por erosão e o ângulo de impacto é determinada pelo tamanho e espaço entre os maiores agregados presentes no concreto (ENGMAM, 1995, SANTOS et al , 2006).

$$A = 2 \cdot \left(1 - \frac{R}{\sin \alpha}\right) \quad (5.4)$$

em que:

A é a área total exposta à erosão (mm²).

R é o raio do agregado (mm).

α é o ângulo de impacto (SANTOS et al ,2006).

A Figura 5.5 mostra em duas dimensões o modelo da erosão heterogênea para materiais com grãos circulares com raio R e distância entre o grãos, 2 unidades. O modelo tem um comprimento L e um ângulo Θ com a linha principal do grão. A superfície original é mostrada pela linha pontilhada e d é a profundidade do desgaste.

Figura - 5.5 Modelo da erosão heterogênea em duas dimensões para materiais com grãos circulares (ENGMAM, 1995).

5.5.2 Mecânica da Fratura

A mecânica da fratura é o estudo das forças, tensões e deformações associadas a trincas estacionárias ou dinâmicas. Seu objetivo básico é a previsão da velocidade de propagação de trincas e da variação da resistência mecânica com o tempo e, seu desenvolvimento está baseado na necessidade de se conhecer a natureza dos processos que atuam na propagação de uma trinca de forma a bloqueá-la (PIORINO NETO, 1990).

As primeiras explicações para a fratura em materiais frágeis foram desenvolvidas por Inglis e por Griffith, que demonstraram a importância dos defeitos microscópicos na resistência mecânica destes materiais (PIORINO NETO, 1990).

A teoria de Griffith considera que um corpo frágil contém pequenas falhas (microtrincas, poros, inclusões). Quando um esforço de tração externo é aplicado, as pontas das microtrincas atuam como concentradores de tensão, Figura 5.6.

Figura 5.6 – Desenho esquemático de um esforço de tração externo aplicado na ponta de uma trinca de superfície.

Como o corpo não pode aliviar estas tensões através de deformação plástica, a tensão local na região próxima à ponta da microtrinca (crítica) aumenta

até atingir a resistência mecânica teórica, $E/10$, em que E é o módulo de Young, resultando na propagação de trinca e consequente ruptura do corpo. A equação de Griffith a seguir descreve este processo:

$$\sigma_f = \frac{1}{y} \left(\frac{2\gamma_i E}{\pi C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

na qual σ é a tensão de ruptura de tração, γ_i é a energia de superfície por unidade de área necessária para iniciar a fratura, E é o módulo de Young, C é o tamanho da falha de superfície e y é uma constante adimensional que depende da geometria da trinca e do corpo de prova (FUJITA, 2006).

Segundo a teoria de Griffith, a resistência dos materiais cerâmicos é controlada principalmente por duas variáveis: Energia de superfície (γ_i), que é uma propriedade do material sem defeitos e que depende de parâmetros microestruturais e tamanho do defeito crítico (falha), que é uma característica microestrutural relacionada ao processamento do material (FUJITA, 2006).

5.5.2.1 Energia de fratura

A energia de fratura (γ_{wof}) é uma propriedade muito importante dos materiais cerâmicos, principalmente os de microestrutura grosseira e complexa, permitindo previsões de estabilidade de trincas, bem como resistência ao dano por choque térmico. E tem sido utilizada com grande sucesso para descrever a fratura dos refratários e concretos de maneira geral (BUENO; BAUDIN, 2007).

Esta propriedade pode ser definida como o trabalho médio por unidade de área projetada de fratura para propagar uma trinca, representada pela soma de energias associadas a diferentes mecanismos de consumo de energia, como descrito pela seguinte equação:

$$\gamma_{wof} = \gamma_0 + \gamma_p + \gamma_R + \gamma_{ir} \quad (5.6)$$

em que γ_0 é a energia de superfície intrínseca resultante da quebra das ligações químicas, γ_p é a energia consumida por microdeformações plásticas na ponta da trinca, e γ_R a energia média resultante da interação da trinca com a microestrutura do material. O termo γ_r representa, no caso de refratários e compósitos, processos irreversíveis que consomem energia, por exemplo, por fluxo viscoso. Sendo assim, γ_{wof} , é a medida mais adequada para avaliar materiais com microestrutura como a dos refratários. No caso de um monocristal γ_{wof} se aproxima de $\gamma_0 + \gamma_p$ (ALAPIN et al, 2003, HARMUTH et al, 1996Y-C. KO, 2001, HASSELMAN, 1963).

A energia de fratura total pode ser determinada a partir da curva carga-deslocamento resultante de um ensaio de propagação estável de trinca, e da seguinte equação:

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2A} \int P_M ds \quad (5.7)$$

em que A é a área geométrica da superfície de fraturada, P_M é a carga vertical aplicada pela máquina de ensaios e s é o deslocamento do atuador da máquina. (AKSEL et al, 2004, LARSON,1974, SANTOS et al, 2010).

O valor da integral $\int P_M ds$ é determinado pela área sob a curva carga-deslocamento. Uma curva carga-deslocamento típica obtida num ensaio deste tipo está exemplificada na Figura 5.7.

Esta curva possibilita uma série de análises relacionadas ao fraturamento de materiais com comportamento quase-frágil. Neste caso a trinca se propaga produzindo um decaimento suave da carga em relação ao deslocamento ou abertura da trinca principal. Para uma melhor avaliação uma curva desta natureza pode ser dividida em três partes como mostrado na Figura 5.7. Na região (A) o material é submetido ao carregamento externo e mostra um comportamento puramente elástico, a deformação é proporcional a carga aplicada e até o ponto (a) supõe-se que nenhum microtrincamento provocado pelo carregamento esteja operante. Nesta região pode ser aplicada a teoria de mecânica linear elástica, ou seja, a teoria de Griffith sem nenhuma correção. A inclinação da curva e o valor do ponto (a) depende do material. Na região (B) tem-se o final da região elástica e o ponto de carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) que indica o começo do crescimento de trincas

com o aumento da carga, até um tamanho crítico. Esse tamanho é chamado “comprimento crítico de trinca”. A região C é caracterizada por uma propagação contínua e estável de trinca com a carga diminuindo.

Figura 5.7 - Curva carga-deslocamento típica de ensaios de propagação estável da trinca, indicando as regiões A, B e C.

A energia total absorvida no teste é representada pela área total da curva carga-deslocamento. A região (A) + (B) é a energia absorvida por volume e a região (C) representa a energia absorvida na zona de processo e é denominada energia de fratura específica (G_F). Em muitos trabalhos, os autores apresentam a energia de fratura como G_F (CHOU et al, 1986; GUINEA et al, 2002; NILICA; HARMUTH, 1996; HARMUTH, 1995; HU; DUAN, 2004; KARIHALOO et al, 2006; NAKAYAMA et al 1981; ROSSELLÓ et al, 2006; SANTOS et al, 2010; TAN et al, 1995; TSCHEGG et al, 1995; WALTER et al, 2005).

Tanto para determinar γ_{wof} quanto G_F , a propagação da trinca principal, obrigatoriamente, deve ser estável (ALAPIN et al, 2003, GUINEA et al, 2000, HARMUTH et al, 1996; HARMUTH, 1995; HASSELMAN, 1969; LARSON, 1974, LEE et al, 2001; SANTOS et al, 2010).

Para que a propagação seja estável, a relação entre a liberação da energia elástica e a consequente geração de superfície deve obedecer à inequação

seguinte (LARSON, 1974; LEE et al, 2001; HASSELMAN,1969; RIBEIRO et al, 2010; SANTOS et al, 2010):

$$-\frac{d(U_M + U_S)}{dc} \leq \frac{dW_{fs}}{dc} \quad (5.8)$$

em que $\frac{d(U_M + U_S)}{dc}$ é a variação (no sentido de liberação) das energias elásticas armazenadas na máquina (U_M), incluindo acessórios, e no corpo de prova (U_S), por unidade de propagação de trinca (dc) e $\frac{dW_{fs}}{dc}$ é a variação da energia de superfície (dW_{fs}) consumida, também, por unidade de propagação de trinca.

5.5.2.1.1 Métodos para determinação de energia de fratura

Existem dois métodos para determinação da energia de fratura: o da barra entalhada sob flexão em três pontos e o método da cunha. O primeiro método consiste em monitorar a propagação estável de trinca no corpo de prova entalhado (Figura 5.8) através do registro da curva carga-deslocamento ou abertura da boca da trinca medida com um extensômetro, em um ensaio de flexão a três pontos (CHOU et al,1986; LARSON,1974; NAKAYAMA et al 1981; TAN et al, 1995; Y-C. KO, 2001). Este método ainda é predominantemente utilizado.

Figura 5.8 - Desenho esquemático da barra prismática utilizada para a medida de energia de fratura (NAKAYAMA et al, 1981).

Normalmente, a barra possui medidas de altura, h , e espessura, b , de 25 mm por 25 mm ou 40 mm por 40 mm, com entalhe, c , em torno de 0,4 da altura, restando, assim pouca área íntegra. Dessa forma, a área do ligamento íntegro restante pode não ser mais representativa da microestrutura do material, principalmente se existirem agregados com tamanhos grandes comparados com essas dimensões, exemplificado na Figura 5.9, onde pode ser observado que o tamanho do agregado corresponde a grande parte da secção transversal

Figura 5.9 - Superfície fraturada de uma barra prismática flexionada em 3 pontos de um concreto refratário sinterizado a 1100°C, mostrando a distribuição dos agregados (dimensões da amostra 25 mm x 30 mm x 160 mm) - Fotografia tirada no DEMAR.

Outra questão, que mais recentemente vem sendo discutida, é em relação ao tamanho da zona de processo (TZP), considerando o modelo de trinca coesiva de Hillerborg e o tamanho do corpo de prova. Para se ter bons resultados, a relação entre tamanho da zona de processo e corpo de prova deve ser pequena (BAZANT; KAZEMI; 1990; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; GUINEA et al, 2002; GUINEA et al, 2000; HILLERBORG et al, 1976; HU; DUAN, 2004). A Figura 5.10 ilustra um esquema da zona de processo total ao redor da trinca, tanto à frente como atrás da ponta da trinca em avanço. À frente da ponta da trinca, o microtrincamento prevalece e há geralmente uma considerável ramificação da trinca, associada principalmente com a junção das microtrincas na região. Outra região importante é a região atrás da ponta da trinca, também chamada de rastro. No rastro nesta região elementos microestruturais dos concretos refratários são capazes de interagir através das superfícies recém-formadas. Desta forma o

corpo de prova deve ser amplo para garantir que a zona de processo não esteja parcialmente desenvolvida (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

Figura 5.10 – Esquema da zona de processo de uma trinca para materiais refratários. (Adaptado - CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

Por isso, a caracterização da mecânica da fratura, de forma mais rigorosa, requer um método que permita a propagação estável da trinca para corpos de prova suficientemente maiores, principalmente nas dimensões através das quais a trinca se propaga. Corpos de prova maiores são compatíveis com a característica grosseira da estrutura dos concretos refratários.

Tanto na Figura 5.9 quanto na Figura 5.11, podem ser vistas amostras com distribuição aleatória dos agregados onde pode ser notada a questão da relação “tamanho do agregado/superfície fraturada”. No corpo de prova da barra prismática, Figura 5.9, esta relação é 0,8 e considerada crítica, pois dois agregados praticamente cobrem toda a superfície de fratura enquanto no corpo de prova do método da cunha, Figura 5.11, a relação é 0,15; esse efeito é significativamente distribuído ao longo de uma superfície bem maior.

Figura 5.11 - Parte da superfície de fraturada de um corpo de prova usado no método da cunha de um concreto refratário sinterizado a 1100 °C, mostrando a distribuição dos agregados. Fotografia tirada no DEMAR/USP-Lorena.

Para trabalhar com corpo de prova relativamente maior e sem o problema do armazenamento de grandes quantidades de energia elástica no corpo de prova e na máquina, Tschegg patenteou um método chamado “*Wedge Splitting test*”, (TSCHEGG, 1986) que consiste na abertura da trinca empregando uma cunha, ou simplesmente “Método da Cunha”. Depois disso, vários outros pesquisadores vêm contribuindo para sua implantação e melhoria. (AUER, 2006; KIM et al, 2004; KIM, J.; KIM, Y., 1999; TSCHEGG, 1986; TRUNK et al, 1999; XIAO, 2004). Este método é aplicado não só para concretos da construção civil, como também para materiais cerâmicos refratários (CARPINTERI, 1997; WU et al, 2001; GUINEA et al, 2002).

Como pode ser visto na Figura 5.12, a cunha recebe a carga da máquina, F_M , e a transmite para os roletes e estes para os encostos, que produzem as forças horizontais, F_H , no corpo de prova sob teste. A Figura 5.12(c) apresenta a geometria do corpo de prova e suas dimensões típicas (ALAPIN et al, 2003; HARMUTH et al, 1996) e na Figura 5.12(b) veem-se os detalhes do entalhe, das

ranhuras e da secção de fratura após teste.

Figura 5.12 - Arranjo para o método da cunha: (a) Disposição dos encostos, dos roletes e da cunha no corpo de prova a ser ensaiado; (b) seção transversal do corpo de prova mostrando o entalhe e as ranhuras laterais; e (c) geometria com as dimensões do corpo de prova. Todas as dimensões apresentadas estão em milímetros (HARMUTH, 1995).

A principal vantagem do método da cunha está baseada na possibilidade de se trabalhar com corpos de prova relativamente grandes, para os quais o tamanho do agregado e o comprimento da zona de processo tornam-se suficientemente pequenos, resultando em uma relação diâmetro do agregado/dimensões transversais ou comprimento da zona de processo pequena. Ainda nesse método, a força aplicada pela máquina de ensaio é bastante reduzida devido ao efeito da cunha, conforme a seguinte equação (ALAPIN et al, 2003; HARMUTH et al, 1996; HARMUTH, 1995; WALTER et al, 2005):

$$F_H = \frac{F_M}{2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (5.9)$$

em que α é o ângulo da cunha, F_H é a força horizontal produzida a partir de F_M que é a força aplicada pela máquina de ensaios. No caso de se utilizar α igual a

10°, F_H é 5,71 F_M .

Além de se utilizar a cunha para diminuir a carga aplicada pela máquina necessária para a abertura da trinca, pode-se também utilizar entalhes com ângulos de curvatura na sua frente pequenos, pois esses concentram mais tensão em sua ponta e favorecem a abertura da trinca com menores cargas iniciais. Isso ajuda na estabilidade da propagação da trinca, principalmente nos instantes da transição do regime elástico para o início do avanço da trinca. Isso pode ser descrito pela equação seguinte:

$$\sigma_m = \sigma_a \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.10)$$

em que σ_m é tensão máxima de tração na ponta da trinca e σ_a é a tensão de tração aplicada externamente; c é a metade do tamanho inicial da trinca e ρ é o raio de curvatura da ponta da trinca (INGLIS et al, 1913).

Vários trabalhos foram desenvolvidos avaliando o tamanho e o raio de curvatura da ponta do entalhe iniciador da trinca nas medidas de tenacidade à fratura, curvas R e J, propagação estável de trinca, entre outros (DAMANI et al, 1996; FETT, 2005 ; KAMAT et al, 1996; PICARD et al, 2006; SHEN ET AL, 1998).

No método da cunha, os corpos de prova possuem entalhe e ranhuras laterais coplanares (ver a Figura 5.8). As ranhuras definem o plano de propagação da trinca, pois restringe o caminho da trinca no decorrer do teste, evitando que a mesma se desvie para outras regiões do corpo de prova.

A Tabela 5.1 mostra os resultados de energia de fratura de diferentes materiais cerâmicos obtidos tanto pelo método da barra entalhada quanto pelo método da cunha.

Como é possível observar existe uma grande variação dos valores mostrados na literatura. Considerando concretos de alta alumina a energia de fratura determinada pelo método da barra entalhada possui uma grande variação confirmando que este método pode não ser indicado para a sua determinação.

Tabela 5.1 - Energia de fratura de alguns materiais encontrados na literatura.

Tipo	Energia de Fratura (J/m ²)	Métodos	Referência
argamassa	30 ± 1	cunha	(RIBEIRO et al, 2011)
Concreto com pedra rolada	40 ± 1	cunha	(RIBEIRO et al, 2011)
Concreto com brita	40 ± 5	cunha	(RIBEIRO et al, 2011)
Tijolo refratário convencional	71,2	cunha	(RESENDE, 2010)
Tijolo refratário	105,7	cunha	(RESENDE, 2010)
Zircônia contendo 32% de poros abertos	7,1	barra	(BARINOV, 1992)
Argila queimada	60	barra	(LEE, 2000)
Refratário 70% alumina	75	barra	(LEE, 2000)
Concreto de alta alumina	53	barra	(LEE, 2000)
Argamassa	70,70	cunha	(NILICA; HARMUTH, 2005)
Tijolo refratário magnésia-cromo	469	cunha	(HARMUT et al,1996)
Concreto com brita	97,6	cunha	(HARMUT et al,1996)
Compósito alumina-mulita-zircônia	67	barra	(MAZZEI; RODRIGUES,2000)
Refratário de MgO-C	155,2	barra	(PANDOLFELLI; RODRIGUES, 2000)
Refratário de alta alumina (85,77%)	734	barra	(ALAPIN et al, 2006)

5.5.2.1.2 Comprimento característico

A energia de fratura contribui para caracterizar a fragilidade do concreto. Hillerborg propôs um parâmetro (β) que leva em consideração a influência do material e do tamanho do corpo de prova pela razão:

$$\beta = \frac{L}{l_{ch}} \quad (5.11)$$

em que: L é a dimensão do corpo de prova que a trinca se propaga e l_{ch} é um parâmetro do material denominado comprimento característico. (ROCOO; ELICES, 2008).

O l_{ch} está relacionado com G_f pela seguinte equação:

$$l_{ch} = \frac{G_f \cdot E}{\sigma_f^2} \quad (5.12)$$

em que: G_f é a energia de fratura específica, E é o módulo de Young e σ_f é o módulo de ruptura (HILLERBORG, 1976; MONBER; KOVACEVIC, 2003).

Além desta, para concretos, pode ser utilizada também a seguinte relação empírica para a determinação do l_{ch} :

$$l_{ch} = \frac{600\alpha}{\sigma_c^{0,3}} \quad (5.13)$$

em que:

α é um coeficiente empírico que leva em consideração o tamanho máximo de agregado e σ_c é a tensão de resistência a compressão em MPa (MONBER; KOVACEVIC, 2003).

A equação 5.13 é válida para uma faixa de tensão compressiva entre 5 e 100MPa. Entretanto a relação foi melhor documentada para um tamanho máximo de agregado entre 12 mm e 20 mm. Quando atendida esta exigência, a correlação entre o l_{ch} e a resistência à erosão foi descrita por regressão linear com o coeficiente de regressão $R^2 = 0,915$. Neste caso, quanto maior foi l_{ch} , menor a resistência à erosão, conforme mostrado no Figura 5.13 (MONBER, 2003).

Como o α tem relação com o tamanho máximo de agregado o l_{ch} , pode ser determinado pela seguinte equação:

$$l_{ch} = \frac{150d_A + 1200}{\sigma_c^{0.3}} \quad (5.14)$$

em que: d_A é o tamanho máximo de agregado (MONBER, 2003).

O comprimento característico é uma propriedade do material, o qual é útil entre outras coisas para tornar possível apresentar resultados teóricos de uma forma adimensional e também como parâmetro indireto de resistência a erosão. Podendo variar de 100-200 mm para argamassa e 250-500 mm para concretos civis (HILLERBOG, 1985).

Figura 5.13 - Relação entre comprimento característico e erosão de um concreto civil.

5.5.2.1.3 Comportamento do agregado na propagação estável de trinca

Após o ensaio o corpo de prova utilizado para a determinação da energia de fratura pode ser usado para avaliar o comportamento da matriz e do agregado após a propagação estável de trinca, indicando quando o agregado é completamente destacado. Neste caso, em um dos lados da amostra é mostrado o agregado, e o respectivo rebaixo deixado no outro lado. O agregado pode também ser fraturado ficando uma parte do mesmo em cada parte do corpo de prova. Além disso, pode ocorrer um comportamento misto. A Figura 5.14 ilustra estes comportamentos (RIBEIRO et al, 2011).

Agregados fraturados caracterizam a fratura transgranular enquanto que quando os agregados são destacados caracterizam fratura intergranular.

Valores altos de energia de fratura são obtidos quando agregados são fortemente ligados a matriz. Pois, quando a interface matriz agregado é forte, a trinca minimiza o trabalho de fratura atravessando o agregado ao invés de contorná-lo. A energia de fratura aumenta com o tamanho do agregado (ELICES ROCCO; 2008; ROCCO; ELICES, 2009; ROSSELLÓ et al, 2006).

Figura 5.14 – Fotografia de um corpo de prova fraturado: matriz (fração fina), agregados fraturados e destacados e o rebaixo deixado pelo arrancamento dos agregados (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

Para determinar a evolução semi-quantitativa os agregados fraturados

podem ser contados após o teste e dividido pela área fraturada (ROCOO; ELICES, 2008). Outra forma seria contar os agregados fraturados e dividi-lo pelo número total de agregados.

5.5.3. Módulos elásticos

Uma série de comportamentos dos concretos refratários se relaciona com os módulos elásticos, de Young (E) e cisalhamento (G). Diversos métodos e técnicas estão disponíveis para o estudo da mudança no comportamento mecânico, por meio de propriedades elásticas (RODRIGUES; BRAULIO, 2005).

O módulo de elasticidade avalia a resistência do material à deformação elástica, e é uma medida proporcional a sua rigidez. A avaliação da rigidez do material é importante tanto durante o processo de montagem/fabricação, quanto durante sua vida útil, para que haja controle da estabilidade dimensional do componente (AGUILAR et al, 2006).

O módulo de elasticidade está apresentado na equação seguinte:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (5.13)$$

a qual descreve matematicamente o comportamento experimental de determinados materiais, nos quais a deformação (ε) é proporcional à tensão (σ em MPa) quando as deformações são pequenas (CALLISTER, 2002).

Para se analisar os fatores que influenciam o módulo de elasticidade é necessário que se compreenda o significado físico desta propriedade. Os átomos nos cristais são mantidos juntos por ligações que se comportam como molas, de acordo com a Figura 5.15.

5.15 Representação das ligações individuais dos átomos dentro de um cristal.

A rigidez de cada uma das ligações atômicas (S) é definida por:

$$S = \frac{df}{dr} \quad (5.14)$$

onde df é força de atração introduzida entre os átomos quando os mesmos estão afastados de um valor dr em relação à posição de equilíbrio. (AGUILAR et al, 2006).

Para pequenas deformações, S é constante e recebe o nome de constante elástica da ligação (S_0). Isto significa que a força entre dois átomos sujeitos a um pequeno deslocamento, de r a r_0 , onde r_0 é distância de equilíbrio, é:

$$F = S_0 \int dr \quad (5.15)$$

$$F = S_0 (r - r_0) \quad (5.16)$$

Se F age em uma área, na qual existem N ligações (ligações por unidade de área), tem-se:

$$\sigma = NS_0 (r - r_0) \quad (5.17)$$

Convertendo o deslocamento em deformação (ε) e considerando que os átomos se tangenciam, N é, então, inversamente proporcional à área média do átomo:

$$\sigma = \left(\frac{S_0}{r_0} \right) \varepsilon \quad (5.18)$$

Ou seja, o módulo de Young pode ser calculado teoricamente a partir da força da distância entre as ligações:

$$E = \left(\frac{S_0}{r_0} \right) \quad (5.19)$$

Considerando uma mesma distância de equilíbrio, pode-se afirmar, de forma grosseira, que materiais com ligações covalentes tem S_0 , e conseqüentemente E , maior que os materiais com predominância de ligações metálicas, que por sua vez tem essas grandezas maiores que os que possuem ligações iônicas. Os materiais com ligações secundárias dipolo-dipolo, como os polímeros, apresentam módulos ainda menores. No entanto, para se avaliar o módulo de elasticidade como um todo é também necessário considerar r_0 , que irá depender do grau de empacotamento do arranjo: o número de vizinhos mais próximos influencia o deslocamento do átomo. (AGUILAR et al, 2006).

Torna-se evidente que o módulo de elasticidade está relacionado à frequência natural de vibração da estrutura. Um componente com baixo módulo tem uma frequência natural de vibração menor que um outro que tenha maior módulo, desde que a massa específica seja a mesma. (AGUILAR et al, 2006)

A constante de proporcionalidade E é chamada de Módulo de Young ou de elasticidade. Como a deformação é adimensional, o módulo de Young tem as mesmas dimensões da tensão, Pa. No entanto, é comum utilizar a unidade GPa, pois os módulos são valores muito grandes. A Lei de Hooke se aplica também

para esforços de compressão. De forma similar, a deformação de cisalhamento e a volumétrica são proporcionais à tensão de cisalhamento e à pressão hidrostática, respectivamente. No caso do cisalhamento, a constante de proporcionalidade recebe o nome de módulo de cisalhamento. Quando da pressão isostática, a constante é o módulo volumétrico (AGUILAR et al, 2006).

A determinação dessa propriedade em concretos apresenta algumas peculiaridades, pois o módulo de elasticidade é afetado pela natureza, fração volumétrica e características dos constituintes e não obedece a lei de Hooke. A utilização de equações empíricas para avaliar o módulo de elasticidade é não é indicada, uma vez que a porosidade dos constituintes/propagação de trincas afeta as propriedades, mas não na mesma intensidade (AGUILAR et al, 2006).

Sabe-se que o módulo de Young é influenciado pela porosidade e isso pode ser avaliado pela seguinte equação proposta por Spriggis:

$$E(P) = E_0 e^{-(\alpha P)} \quad (5.20)$$

em que E é o módulo de Young do material possuindo porosidade P, E_0 é o valor de E do material sem porosidade e α é uma constante que depende do material. Além da porosidade, o módulo de Young também é afetado pela coesão entre as partículas do material e pelo tamanho de agregado, quanto maior o agregado menor é o módulo elástico (ROCOO; ELICES, 2008, RODRIGUES et al, 2004).

De um modo geral, vários métodos são utilizados para a determinação do módulo elástico. Esses métodos são divididos entre estáticos e dinâmicos. Os métodos estáticos consistem em solicitar mecanicamente um corpo por meio da aplicação de uma tensão lentamente. Para os materiais cerâmicos refratários, os ensaios mais usados são o de compressão e flexão. Os métodos dinâmicos consistem na determinação frequência natural do corpo de prova de ondas elásticas. Dentre os métodos dinâmicos para caracterização de materiais cerâmicos, destacam-se as técnicas ultra-sônica de pulso-eco, a técnica de ressonância mecânica de barras em que a vibração é excitada por um impulso mecânico (PAIVA, 2002).

O método de ressonância mecânica de barras consiste no estímulo do corpo de prova com frequência variável e tem por objetivo a localização da frequência

fundamental e suas harmônicas de vibração natural do corpo, que são suas frequências de ressonância. Por meio da determinação dessas frequências e de relações matemáticas, podem-se determinar os módulos de Young e de cisalhamento, além da razão de Poisson (AGUILAR et al, 2006; RODRIGUES et al, 2004; PAIVA et al, 2002).

Os valores de E para refratários de alta alumina variam de 30 a 60 GPa (LARSON et al, 1974).

4.5.4 Módulo de ruptura

A definição de resistência mecânica dos refratários é geralmente encontrada em termos de resistência à flexão em três ou quatro pontos sendo o módulo de ruptura (σ_f), calculado a partir da seguinte equação (CUNHA-DUNCAN et al, 2003):

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^{2.5}} \quad (5.21)$$

em que σ_f é a resistência à flexão em três pontos, L é a distância entre os apoios, b é a largura do corpo de prova e h é a altura do corpo de prova. A carga de fratura é P. Esta equação indica a tensão trativa máxima que o corpo-de-prova prismático é submetido na sua parte inferior. Estima-se que 80-90% das resistências de refratários apresentadas na literatura são obtidas com base neste teste e utilizando a Equação 5.15 (CUNHA-DUNCAN et al, 2003) .

Segundo a literatura o módulo de ruptura diminui com o tamanho do agregado para concretos civis (ROCOO; ELICES, 2008). Os valores de σ_f para refratários de alta alumina variam de 11 a 30 MPa.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

Para obtenção dos corpos de prova foi utilizado um concreto refratário convencional aluminoso antierosivo, CASTIBAR, com dois tamanhos máximos de agregados PAA (agregado de menor tamanho) e PAA-G (agregado de maior tamanho), fornecido pela Indústria Brasileira de Artigos Refratários, IBAR. O concreto PAA é um concreto comercial utilizado pela Petrobras em ciclones.

Os dados sobre a composição química destes concretos estão apresentados na Tabela 6.1.

As distribuições granulométricas dos concretos PAA e PAA-G estão mostradas na Tabela 6.2.

A Tabela 6.3 apresenta alguns parâmetros de processamento e algumas propriedades dos concretos PAA e PAA-G.

Tabela 6.1 - Composição química dos concretos PAA e PAA-G

Composição Química (%)	
SiO ₂	7,5
Al ₂ O ₃	83,0
Fe ₂ O ₃	0,7
TiO ₂	1,85
Na ₂ O	0,28
K ₂ O	0,13
P ₂ O ₅	1,37
CaO	2,2

(dados fornecidos pela IBAR)

Tabela 6.2 - Distribuições granulométricas dos concretos PAA e PAA-G

MALHA (Tyler)	ABERTURA (mm)	CASTIBAR PAA (%)	CASTIBAR PAA-G (%)
3,5	5,60	0,0	0,3
4	4,75	0,1	1,9
6	3,36	0,2	6,2
8	2,36	4,1	7,2
12	1,70	11,4	7,0
16	1,00	16,9	11,1
28	0,60	6,3	5,2
32	0,30	6,8	7,4
65	0,212	3,0	2,6
100	0,150	3,9	3,4
200	0,075	7,7	7,0
-200	< 0,075	39,6	40,7
Total		100	100

(dados fornecidos pela IBAR)

Tabela 6.3 - Propriedades e parâmetros de processo do Concreto PAA

Propriedades	
Quantidade de água para mistura	5,5 % m/m
Tempo de pega	180 min.
Perda de massa por erosão (815°C/5h)	3,0 cm ³
Massa específica aparente (110°C/5h)	2,70 g/cm ³
Massa específica aparente (815°C/5h)	2,80 g/cm ³
Variação linear dimensional (815°C/5h)	-0,3 %
Resistência à compressão (110°C/5h)	120 MPa
Resistência à compressão (815°C/5h)	110 MPa

(dados fornecidos pela IBAR)

As temperaturas indicadas na Tabela 6.3 são referentes à temperatura de secagem e de queima do concreto. A temperatura de uso do PAA é de 815°C.

6.2 Metodologia

6.2.1 Produção dos corpos de prova

Mistura e moldagem

A mistura dos concretos com 5,5 %m/m de água foi realizada em uma argamassadeira planetária de laboratório com capacidade nominal de 5 litros, aplicando-se as seguintes etapas: 1 minuto de homogeneização a seco a 60 rpm, 2 minutos após a adição rápida da água e 1 minuto de mistura final a 120 rpm.

Após a mistura, foram preparados corpos de prova em números suficientes para a execução dos testes com as seguintes dimensões:

- Para a avaliação da energia de fratura: 100 mm x 100 mm x 75 mm. (5 corpos de prova).
- Para avaliação dos módulos de elasticidade e de ruptura: corpos de barras prismáticas medindo 25 mm x 25 mm x 150 mm (5 corpos de prova para cada temperatura).
- Para o teste de erosão corpos de prova medindo 114 mm x 114 mm x 25 mm (3 corpos de prova para cada temperatura).

A moldagem de todos os corpos de prova foi realizada manualmente por socagem, para reproduzir a aplicação industrial deste concreto.

Na Figura 6.1 estão mostrados os moldes utilizados neste trabalho com os respectivos corpos de prova.

Mistura e moldagem das amostras da matriz

Foi realizado um estudo da matriz do concreto refratário. Para isso, o concreto foi peneirado em peneira de 325 *mesh* com o objetivo da separação da parte fina, ou seja, da matriz. A parte fina do concreto foi misturada com 15% de água manualmente com a utilização de uma espátula. Após a mistura foram preparadas amostras de aproximadamente 3x3x3 cm.

Figura 6.1 - Moldes e seus respectivos corpos de prova para a avaliação de: (a) e (b) energia de fratura, (c) e (d) módulos elástico e de ruptura e (e) e (f) erosão.

Cura

Os corpos de prova foram desmoldados após as primeiras 24 horas e curados por mais 24 horas. A cura ocorreu em atmosfera com umidade relativa entre 30 e 60% e temperatura de 25 °C. As condições foram selecionadas em função da aplicação industrial do referido concreto e da literatura.

Secagem e queima

Após a cura os corpos de prova foram secos por 48 horas a 110 °C em estufa. A Tabela 6.4 mostra as temperaturas de tratamento térmico para cada grupo de corpos de prova. Todos os tratamentos térmicos foram realizados por 8 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/minuto.

Tabela 6.4 - Temperatura de tratamento térmico para cada grupo de corpos de prova.

Tipo	Temperatura de tratamento térmico (°C)
Energia de Fratura	110 °C, 600°C e 1000°C
Erosão	110°C, 600°C, 800°C, 1000°C
Módulos elástico e de ruptura	200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C
Microscopia	200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C
Amostras da matriz	200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000 °C

Retificação

Os corpos de prova, exceto aqueles usados no ensaio de erosão e as amostras da matriz, após sinterização, tiveram a superfície de socagem retificadas, a fim de que as mesmas tivessem um perfeito alinhamento na placa acoplada à máquina de ensaios mecânicos e no equipamento de medida de módulo elástico. Os corpos de prova utilizados no ensaio de erosão não foram retificados, para atender as normas da Petrobras e simular o ensaio o mais próximo do material depois da aplicação.

6.2.2 Avaliação das amostras produzidas com a matriz

Para análise das fases as amostras tratadas termicamente foram analisadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α , com intervalo angular de 10 a

80°, passo de 0,02°/min.

Para avaliar o comportamento da matriz em função da temperatura de tratamento foi realizada análise dilatométrica utilizando o Dilatômetro Linseis com software ADIDI 4.0. a uma taxa 10°/min até 1200°C.

Para análise da microestrutura, amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após preparação ceramográfica, que consistiu em lixamento com lixas de carbeto de silício de 180, 400 e 800 *mesh* nesta seqüência, posteriormente polimento com pastas de diamante de 15, 9, 6, 3 e 1 µm. Por fim as amostras foram recobertas com filme de carbono.

Para análise por microscopia eletrônica de transmissão, foi inicialmente realizada a preparação de amostras da matriz moldada, curadas e secas conforme o descrito anteriormente e sinterizadas a 1000°C. Foi realizado um lixamento para a diminuição da espessura até 1 mm aproximadamente. Posteriormente, a amostra foi submetida a corte ultrasônico produzindo discos com 3 mm. Em seguida, foi realizado um afinamento central da amostra em um Dimple grinder Model 656 da Gatan. Após este afinamento intermediário foi realizado o afinamento iônico final em “Íon Mill Gatan”. Além disso, foram preparadas amostras para microscopia de transmissão na forma de pó em grades de cobre com filme de carbono, para amostras tratadas a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Para isso, foram preparadas suspensões de cada uma das amostras de cada temperatura em álcool etílico. As grades foram imersas nestas suspensões e secas ao ar.

6.2.3 Avaliação da energia de fratura pelo método da cunha e contagem de agregados

Para os testes de propagação estável de trinca foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos, servo-hidráulica, da marca M.T.S., modelo 810.23M, com célula de carga de 5 kN. Os testes foram controlados pelo deslocamento do atuador, com velocidade de 30 µm.min⁻¹.

A Figura 6.2 mostra a montagem do corpo de prova no equipamento.

Figura 6.2 - Montagem do corpo de prova para o ensaio de energia de fratura pelo método da cunha.

Com os dados de deslocamento do atuador(s) e da força(P) instantâneos, foram elaboradas curvas P-s, semelhante à ilustrada na Figura 5.7. A partir dessas curvas, foi determinado o trabalho de fratura, que dividido pela área de fratura projetada multiplicada por dois, de acordo com a equação 5.7. A integral sob a curva foi feita até o ponto em que a carga caia ao valor de 10% da força máxima atingida no ensaio, $P_{máx}$. Para cada condição foram determinados, no mínimo, 5 valores de γ_{wof} em corpos de prova distintos.

Após o ensaio de fratura, foi realizada a contagem de agregados fraturados, destacados (rebaixo deixado pelo agregado destacado) e intacto (agregado que não foi fraturado) na superfície fraturada do corpo de prova. A contagem dos agregados foi realizada com a utilização de uma grade dividida em cm^2 conforme mostra a Figura 6.3.

Esta contagem foi realizada por análise visual sem a utilização de equipamentos. O tamanho mínimo medido para a contagem de agregado foi aproximadamente 1 mm.

O cálculo percentual dos agregados fraturados, arrancados ou intactos foi realizado a partir da seguinte equação:

$$\% \text{ Agregados fraturados} = \frac{n^{\circ} \text{ de agregados fraturados} \cdot 100}{n^{\circ} \text{ total de agregados}} \quad (6.1)$$

Figura 6.3 - Fotografia da superfície fraturada do corpo de prova com a grade utilizada para contagem dos agregados.

6.2.4 Avaliação do módulo de ruptura

A determinação do módulo de ruptura foi realizada por ensaio de flexão em três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios da marca MTS, modelo 810.23M, com célula de carga de 5 kN, velocidade de carregamento de 12,9 N/s e espaçamento entre os roletes de 125 mm. Os ensaios foram realizados segundo a norma C133-94 da ASTM e usou-se a equação 5.15 para os cálculos.

6.2.5 Avaliação do módulo de Young

As medidas do módulo de Young foram realizadas em um equipamento automatizado da marca ATP, ME-C1198-91, (Figura 6.4), utilizando o método de ressonância de barras conforme ASTM C1198-91. Para isso, foi realizada varredura na frequência de 1 a 30 kHz para a obtenção dos três primeiros picos de ressonância para o modo de vibração mecânica de torção e de flexão. A identificação dos picos foi realizada por um *software* que calcula em tempo real o módulo de cisalhamento, o módulo de Young e a razão de Poisson.

Figura 6.4 - Equipamento automatizado da ATCP ME-C1198-91.

Foram marcados nos corpos de prova os pontos de apoio ($0,25 L$ a partir de cada uma das extremidades) e os pontos de contato do excitador e receptor ($0,32 L$) sendo L o comprimento total da barra, como ilustrado na Figura 6.5. As posições do excitador e do receptor são tais que permitem a vibração simultânea flexional e torcional.

Figura 6.5 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de módulo elástico com os pontos de apoio e pontos de contato do excitador e receptor (Adaptado-Manual do Sistema ATCP/ME- C1198-91).

6.2.6 Determinação da absorção de água e porosidade

Para os testes de porosidade as amostras foram fervidas em água por 2 horas, em seguida, resfriadas e pesadas: úmidas, secas e submersas em água.

Os resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica foram determinados de acordo com as seguintes equações (NBR 6220, 1980):

$$V_a = \frac{M_u - M_i}{M_{e\acute{a}gua}} \quad (6.2)$$

$$MEA = \frac{M_s}{V_a} \quad (6.3)$$

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (6.4)$$

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_{e\acute{a}gua} \cdot V_a} \cdot 100 \quad (6.5)$$

em que: V_a (cm^3) é o volume aparente; MEA (g/cm^3) a massa específica aparente; AA é a absorção de água (%); PA a porosidade aparente (%); M_u a massa úmida; M_s a massa seca; $M_{e\acute{a}gua}$ a massa específica da água e M_i a massa imersa.

6.2.7 Avaliação microestrutural das superfícies polidas

Para a análise ceramográfica os corpos de prova foram cortados e embutidos, lixados e polidos em suspensão de diamante com granulometria até 1 μm , em uma politriz semi-automática Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000 e posteriormente foi feito o recobrimento com uma camada de ouro. As amostras foram submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura em microscópio LEO modelo 1450 VP utilizando-se elétrons retroespalhados com voltagem de 20kV. Foi realizada análise química utilizando EDS.

6.2.8 Fases cristalinas presentes

Foram realizadas análises de difração de raios X nas amostras do concreto sem hidratação e após hidratação e tratamento térmico para verificar as possíveis fases geradas em função dos tratamentos térmicos. Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo Lab X XRD-6000, com radiação Cu - K α , varredura no intervalo de 10 a 80°, em 2 Θ com velocidade de 0,03°/min. Foram analisadas amostras na forma de pó que foram peneiradas em peneira de 325 *mesh*.

6.2.9 Avaliação da resistência à erosão

Este ensaio foi realizado de acordo com a instrução de ensaios da IBAR (TF-049), que foi baseada na norma ASTM C-704 e é equivalente à norma Petrobras n-2367/91.

Os corpos de prova mostrados na Figura 6.1 (f) foram secos até a massa constante a 110°C. A massa foi determinada com precisão de 0,01g e o volume por medição do comprimento, largura e espessura, com precisão de 0,05 mm. Em seguida os corpos de prova foram colocados dentro da câmara do equipamento, com a face 114 mm x114 mm fazendo ângulo de incidência 90° com o bocal de vidro. A face erodida foi a face que melhor representava às condições reais de operação, neste caso, a superfície de socagem. A distância entre a face erodida e o bico de vidro foi de 200 mm. A cabine de teste foi fechada e o ar aberto a aproximadamente 448,2 kPa. Com o tubo de alimentação do abrasivo vedado a pressão 53,33 kPa. Depois que a pressão do ar do ejeter e da câmara de teste foi ajustada, foi colocado 1000 g de carbetos de silício, grão F-36 conforme as especificações descritas na Tabela 6.5. A temperatura deste ensaio foi ambiente e o carbetos de silício não foi reutilizado.

O tempo de incidência do carbetos de silício sobre o corpo-de-prova foi de 450 segundos. O tubo de vidro foi descartado após cada ensaio. A quantidade de refratário perdido por abrasão foi calculada de acordo com a equação a seguir:

$$A = \left(\frac{M_1 - M_2}{B} \right) = \frac{\Delta M}{B} \quad (5.6)$$

em que:

A= Volume erodido, cm³.

B= Massa específica aparente do concreto (g/cm³).

M1= Massa do corpo de prova antes do teste (g).

M2= Massa do corpo de prova depois do teste (g).

ΔM= Perda de massa do corpo de prova (g).

O resultado foi a média de três determinações.

Tabela 6.5 - Especificação do grão de carvão de silício utilizado no teste de erosão.

Malha		%	
0,840 mm	(#20)	Máximo	5%
0,590	(#30)	Máximo	55%
0,297	(#50)	Mínimo	80%
0,210	(#70)	Máximo	1%

Após o ensaio de erosão um corpo de prova do concreto PAA-G tratado a 600°C infiltrado com cola instantânea com o objetivo de manter a estrutura para os procedimentos seguintes sem o destacamento de agregados. Após a infiltração o corpo de prova foi cortado e submetido à preparação ceramográfica conforme citado no item 6.2.7.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Resultados do estudo da matriz do concreto

7.1.2 Análise microestrutural da matriz do concreto

Tendo em vista a importância da matriz no concreto foi realizado um estudo mais detalhado da mesma conforme mostrado anteriormente no item 6.2.2. A seguir serão mostrados os resultados obtidos no desenvolvimento desta parte do trabalho.

A Figura 7.1 apresenta o mapa de composição química por EDS/MEV das amostras de matriz tratadas a 110°C.

Figura 7.1 - Mapa de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 110°C.

Os elementos são representados nas cores: vermelha para o Al, verde para o Si e azul para o Ca. A partir deste resultado e levando em consideração a composição química no material apresentado anteriormente na Tabela 6.1, pode ser dizer que as fases mostradas na Figura 7.1 são alumina, sílica e aluminato

de cálcio(CA e CA₂). Como pode ser observado existe uma grande quantidade de alumina. Os grãos tanto de alumina quanto de sílica e de aluminato de cálcio são irregulares. A distribuição da alumina, sílica e aluminato de cálcio é bastante uniforme porém a sílica e o aluminato de cálcio a concentração é mais baixa.

A Figura 7.2 mostra o mapa de composição da amostra de matriz tratada a 200°C.

Figura 7.2 - Mapa de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 200°C.

As fases observadas são as mesmas que as da Figura 7.1. A distribuição das fases na amostra se mostra bastante semelhante.

As Figuras 7.3, 7.4 e 7.5 mostram os mapas de composição das amostras de matriz tratadas a 400°C, 600°C e 800°C, respectivamente.

Como pode ser observado tanto as fases presentes quanto a distribuição destas fases nas amostras tratadas são bastante semelhantes indicando que não foram observadas variações com o aumento de temperatura de 110°C até 800°C, de acordo com esta técnica embora nestas temperaturas esteja ocorrendo a desidratação dos hidratos.

Figura 7.3 - Mapas de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 400°C.

Figura 7.4 - Mapas de composição química obtida por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 600°C.

Figura 7.5 - Mapas de composição química obtidas por EDS/MEV em amostra da matriz tratada a 800°C.

A Figura 7.6 mostra o mapa de composição da amostra de matriz tratadas a 1000°C.

Figura 7.6 - Mapas de composição química obtidas por EDS/MEV em amostra tratada a 1000°C.

Pode-se observar que a 1000°C a sílica e o alumínio de cálcio estão mais finamente distribuídos. Para uma maior compreensão das transformações de fases, foi realizada microscopia de transmissão com o objetivo de visualizar detalhes que não puderam ser percebidos por MEV.

A Figura 7.7 mostra a imagem de MET da amostra tratada a 200°C.

Figura 7.7 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 200°C.

Devido a dificuldade de preparação da amostra por afinamento da região central, foram preparadas amostras em pó suspenso em grades de cobre com filme de carbono para realização da MET.

Pode-se observar a presença de partículas hexagonais, identificadas como sendo caulinita, de sílica amorfa sob a forma de microesferas provenientes do composição inicial do concreto e partículas irregulares de alumina .

A Figura 7.8 mostra a imagem de TEM para amostra tratada a 400°C. Como pode ser observado nesta temperatura de tratamento, ocorre uma diminuição na quantidade de hexágonos de caulinita.

Figura 7.8 - Imagem obtida por MET de amostra em pó da matriz tratada a 400°C.

A Figura 7.9 mostra a imagem obtida por MET da amostra tratada a 600°C. Pode se observar que ainda existe a presença dos hexágonos de caulinita, porém, em quantidade ainda menor.

A Figura 7.10 mostra a imagem de MET para amostra tratada a 800°C, nota-se que nesta temperatura de tratamento não foi observado a presença da caulinita e as esferas de sílica começaram a se deformar indicando o início de reação da sílica com o aluminato de cálcio.

Figura 7.9 - Imagem obtida por MET de amostra em pó da matriz tratada a 600°C

Figura 7.10 - Imagem obtida por MET de amostra em pó da matriz tratada 800°C.

A Figura 7.11 mostra a imagem de MET da amostra tratada a 1000°C, de acordo com a figura pode se observar que não foi possível identificar mais as esferas de sílica indicando que a sílica foi consumida.

Figura 7.11 - Imagem obtida por MET de amostra em pó tratada a 1000°C.

Não foram observadas alterações significativas da microestrutura obtida por MEV com o aumento da temperatura de tratamento até 800°C. No entanto, após tratamento térmico a 1000°C, os resultados obtidos sugerem a reação da sílica com o aluminato de cálcio formando um sílico aluminato de cálcio. Isso também foi observado por MET de acordo com os resultados mostrados.

Para conclusões mais precisas sobre as fases formadas, foi realizada a análise de difração de raios X.

7.1.4 Avaliação das fases presentes na matriz do concreto

Nas Figura 7.12 a 7.18 são apresentados os difratogramas da amostra da matriz inicial (não hidratada) e após hidratação seguida de tratamento térmico a 110°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

Estes resultados permitem observar a presença de alumina, e dos aluminatos CA e CA2 em todas as temperaturas estudadas. Até 200°C detectou-se a presença de caulinita. Após 800°C duas novas fases são formadas: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$). Estes resultados se mostram compatíveis com as observações por MEV, Figura 7.6, que indicou a formação do silico aluminato de cálcio. Considerando que houve a hidratação do cimento, era de se esperar que ao invés do CA e CA2, estivesse presente as fases hidratadas AH_3 , CAH_{10} , C_2AH_8 e C_3AH_6 , além da microssílica até a temperatura de 600°C. Provavelmente estas fases hidratadas não foram detectadas por difração de raios X devido a temperatura que o correu a cura. Segundo (MACZURA et al, 1983), em um gráfico que mostra o limite de detecção de difração de raios X em função da temperatura de cura de concretos, apenas CA pode ser detectado por difração de raios X na temperatura de cura de aproximadamente 25 °C. A microssílica não foi detectada pois estava no estado amorfo.

Figura 7.12 - Difrátogramas de raios X da amostra de matriz após hidratação.

Figura 7.13 - Difratomogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 110°C.

Figura 7.14 - Difratomogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 200°C.

Figura 7.15 - Difractogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 400°C.

Figura 7.16 - Difractogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 600°C.

Figura 7.17 - Difratogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico a 800°C.

Figura 7.18 - Difratogramas de raios X da amostra da matriz após hidratação seguida de tratamento térmico 1000°C.

7.1.5 Avaliação das análises térmicas da matriz do concreto

A Figura 7.19 mostra o comportamento dilatométrico da matriz hidratada e seca a 110°C em função da temperatura. Foi possível observar que até aproximadamente 800°C, apesar de ocorrer a acomodação das partículas, ocorre predominantemente a expansão do material trecho (AB). A partir de 900°C, ponto (B), ocorrem os mecanismos de transferência de massa que retraem o material e inicia os mecanismos de sinterização das partículas da matriz, e consequentemente, há retração como mostrado no trecho (BC).

A Figura 7.20 mostra as curvas de análise termogravimétricas (TG) das amostras de matriz tratadas a 110°C.

Pode-se observar que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 70% da perda de massa total entre 150°C e 400°C, que pode ser atribuída à água de umidade, decomposição de géis, decomposição dos hidratos menos resistentes ao calor. Entre 400°C e 600°C ocorre uma perda de massa de 20% da perda de massa total associado a perda dos grupos OH⁻ da caulinita, resultado este confirmado por MET e a decomposição dos hidratos mais estáveis termicamente, como a AH, conforme mostrado na literatura (MACZURA et al, 1993).

Figura 7.19 - Curva de dilatação térmica da amostra da matriz após hidratação e secagem a 110°C.

Figura 7.20 - Curvas termogravimétrica (TG) da amostra da matriz tratada a 110°C.

A Figura 7.21 mostra a análise térmica diferencial da matriz tratada a 110°C.

Figura 7.21- Curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra da matriz tratada a 110°C.

Analisando a curva de DTA pode-se observar um pico endotérmico em aproximadamente 110°C, sendo tribuído à eliminação da água de umidade e água

adsorvida, seguido de um pico endotérmico a aproximadamente 350°C atribuído a decomposição de hidratos e outro a 500°C atribuído à perda dos grupos OH⁻ da caulinita e a decomposição dos hidratos mais estáveis termicamente confirmando os resultados mostrados anteriormente.

A identificação da formação de hidratos decompostos nas respectivas faixas de temperatura formados é bastante complexa, sendo necessário um estudo mais aprofundado com utilização de outras técnicas.

7.2 Resultados referentes ao estudo do concreto

Após a realização da caracterização da matriz do concreto foi realizado um estudo do concreto como um todo. A seguir serão mostrados os resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

7.2.1 Avaliação microestrutural do concreto

A Figura 7.22 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos concretos PAA e PAA-G tratados a 110°C, 600°C e 1000°C. Estas imagens mostram os agregados, indicados com o número 1 na Figura 7.22 (a) bem como a matriz. As imagens revelam uma estrutura não uniforme e complexa, onde se vê os agregados envolvidos pela matriz, estrutura esta, típica de concretos. As imagens foram realizadas em uma mesma ampliação para os dois agregados e de acordo com as imagens é possível observar que o concreto PAA-G mostra agregados maiores comparados ao PAA. Nas imagens é possível observar a presença de trincas nos dois concretos em todas as temperaturas avaliadas. Foi possível observar ainda que em algumas regiões do agregado não estavam fortemente ligados a matriz. As regiões indicadas pelos números foram analisadas qualitativamente por EDS com o objetivo de determinar a composição química aproximada dos concretos. Esses resultados estão listados na Tabela 7.1 (110°C), Tabela 7.2 (600°C) e Tabela 7.3 (1000 °C).

(a) PAA-110°C

(b) PAA-G 110°C

TRINCAS

(c) PAA-600°C

(d) PAA-G 600°C

AGREGADO PARCIALMENTE

DESTACADO DA MATRIZ

(e) PAA 1000°C

(f) PAA-G 1000°C

Figura 7.22 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 100°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 600°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 1000 °C, (e) PAA e (f) PAA-G.

De acordo com os resultados de EDS mostrados nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3 pode-se dizer que para as temperaturas estudadas, o concreto é composto por agregados de alumina, agregado de alumina e mulita, e envolvidos por matriz rica em alumina e com a presença de sílica, CaO e P_2O_5 . Foi observado uma região com grande quantidade de MgO considerado como uma impureza nas amostras tratadas a 110°C.

Como pode ser observado por EDS não foi possível identificar alterações nas fases em termos de óxidos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foram realizadas apenas EDS dos concretos PAA, pois este apresenta a mesma composição química do PAA-G a única diferença é o tamanho médio de agregado.

Tabela 7.1 - Pontos indicados na Figura 7.22 (a) e suas respectivas composições químicas.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	FeO
Ponto 1	0,45	1,80	82,48	13,77	0,26	0,18	0,13	0,93
Ponto 2	0,26	0,03	99,66	0,05	0,50	0,02	0,12	0,03
Ponto 3	0,18	91,64	5,68	1,15	0,30	0,01	0,96	0,07
Ponto 4	0,60	0,00	76,11	12,92	4,03	0,27	5,98	0,00

Tabela 7.2 - Pontos indicados na Figura 7.22 (c) e suas respectivas composições químicas.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	FeO
Ponto 1	0,47	1,45	82,88	13,34	0,37	0,27	0,21	1,00
Ponto 2	0,32	1,87	85,43	10,86	0,22	0,16	0,26	0,88
Ponto 3	0,33	0,02	98,89	0,20	0,43	0,04	0,10	0,03
Ponto 4	1,07	0,00	75,54	11,78	4,32	0,13	7,03	0,13

Tabela 7.3 - Pontos indicados na Figura 7.22 (e) e suas respectivas composições químicas.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	FeO
Ponto 1	0,47	1,72	83,67	12,56	0,30	0,12	0,21	0,94
Ponto 2	0,39	0,05	99,05	0,20	0,21	0,00	0,04	0,13
Ponto 3	0,28	0,19	96,08	1,83	0,96	0,08	0,52	0,06
Ponto 4	1,55	0,10	74,52	11,34	4,31	0,20	7,90	0,08

Os valores encontrados estão em concordância com os resultados de composição química fornecidos pelo fabricante apresentados na Tabela 6.1. Foi possível observar a presença de P₂O₅ tanto na matriz quanto no agregado.

As Figuras 7.23 e 7.24 mostram as imagens dos concretos PAA e PAA-G obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras do concreto polidas tratadas termicamente a Figura 7.23 110°C (a) e (b), 200°C(c) e (d), 400°C(e) e (f) e a Figura 7.24 600°C (a) e (b), 800°C(c) e (d), 10 00°C(e) e (f), a ampliação utilizada foi de 500 x, escolhida para uma melhor visualização dos detalhes.

Como pode ser observado, o agregado e a matriz apresentam porosidade. A matriz apresenta trincas que podem ser atribuídas à forma de moldagem, que foi realizada manualmente, porém, as amostras do PAA apresentaram uma maior quantidade de trincas. As trincas podem ainda ter sido formadas por dilatação preferencial. As imagens mostram a interface entre agregado e matriz onde é possível observar algum trincamento nesta região. Com o aumento da temperatura ocorre a probabilidade da formação de um maior número de trincas por volume e consequentemente, as trincas se tornam menores, provavelmente devido à sinterização da matriz e à formação das novas fases, como o mostrado nas Figuras 7.23 e 7.24.

(a) PAA- 110°C

(b) PAA-G 110°C

(c) PAA- 200°C

(d) PAA-G 200°C

(e) PAA- 400°C

(f) PAA-G 400°C

Figura 7.23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 110°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 200°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 400 °C, (f) PAA e (g) PAA-G.

(a) PAA- 600°C

(b) PAA-G 600°C

(c) PAA- 800°C

(d) PAA-G 800°C

(e) PAA- 1000°C

(f) PAA-G 1000°C

Figura 7.24 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de concreto polido tratados a 600°C, (a) PAA e (b) PAA-G e tratados a 800°C, (c) PAA e (d) PAA-G e tratados a 1000 °C, (e) PAA e (f) PAA-G

7.2.2 Avaliação das fases cristalinas presentes nas amostras do concreto

As Figuras 7.25, 7.26, 7.27 e 7.28 mostram os difratogramas de raios X da amostra do concreto não hidratado e amostras tratadas nas temperaturas: 110°C, 600°C e 1000°C, respectivamente.

Figura 7.25 - Difratograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo não hidratado.

De acordo com os difratogramas das amostras de concreto aluminoso antierosivo foi possível detectar a presença de alumina (coríndon), o que era esperado, pois o concreto utilizado tem em sua composição aproximadamente 80% de alumina. Os outros óxidos apresentaram quantidades menores que 2%, não sendo detectáveis por difração de raios X, com exceção da sílica com 7,5%, que poderia ser identificada, mas a mesma estava em estado amorfo ou na forma de sílicoaluminato.

Figura 7.26 - Difratoograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo seco a 110°C.

Figura 7.27 - Difratoograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierosivo tratado a 600°C.

Figura 7.28 - Difratograma de raios X do concreto refratário convencional aluminoso antierrosivo tratado a 1000°C.

Estes valores estão mostrados na Tabela 6.1. Como nos resultados de difração de raio X da matriz, não foi observada a presença de hidratos. Neste caso não foi possível identificar nem as fases observadas, talvez isto se deva ao fato da grande quantidade de alumina presente. Este efeito foi minimizado quando o concreto foi peneirado para o estudo da matriz, onde foi possível obter maiores informações das fases presentes.

7.2.3 Avaliação da absorção de água e porosidade aparente e massa específica das amostras do concreto

Neste tópico foi feita uma análise comparativa entre os concretos PAA e PAA-G sob o ponto de vista de absorção de água, porosidade aparente e massa específica. A Tabela 7.4 mostra estes resultados para as temperaturas dos tratamentos estudados.

Tabela 7.4 - Massa Específica dos concretos PAA e PAA-G tratados a 110 °C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

Temperatura de tratamento (°C)	Massa específica (g/cm ³)	
	PAA	PAA-G
110	2,92 ± 0,03	2,90 ± 0,00
200	2,96 ± 0,11	2,92 ± 0,00
400	2,91 ± 0,01	2,91 ± 0,00
600	2,84 ± 0,05	2,90 ± 0,01
800	2,91 ± 0,06	3,42 ± 0,23
1000	2,82 ± 0,10	2,88 ± 0,01

De acordo com o mostrado na Tabela 7.4 foi possível observar que ao longo da faixa de temperatura estudada não houve variações significativas na massa específica para os dois concretos avaliados exceto para o concreto grosso tratado a 800°C. Estes valores estão em conformidade com os dados do fabricante apresentados na Tabela 6.3. O único valor que é um pouco mais elevado que os demais é o do concreto PAA a 800°C.

A Figura 7.29 mostra os resultados de porosidade aparente e absorção de água dos concretos.

Figura 7. 29 - Resultados de absorção de água e porosidade das amostras de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110 °C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

A absorção de água aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Os resultados mostram que a porosidade aumenta com o aumento da temperatura até 600°C, na qual atinge a maior porosidade. Isso ocorreu devido a saída de água de hidratação, decomposição de géis, a decomposição das fases hidratadas menos resistentes ao calor e a saída dos grupos OH^- da caulinita conforme os resultados e TG e DTA mostrado no estudo da matriz nas Figuras 7.20 e 7.21 respectivamente. De acordo com o mostrado por microscopia Figuras 7.23 e 7.24 este efeito teria promovido a formação de trincas aumentando assim a porosidade. A porosidade do concreto PAA diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Neste caso, a diminuição da porosidade pode ser atribuída ao início sinterização.

O concreto PAA-G teve um comportamento diferente a 1000°C já que ocorreu um aumento na porosidade. Este aumento pode ter ocorrido possivelmente devido a formação de microtrincas na interface matriz agregado como pode ser visto na Figura 7.24 (f), devido a diferenças de expansão térmica

entre os mesmos este efeito é mais significativo para agregados maiores. O comportamento dos concretos com relação à absorção de água seguiu a mesma tendência que o comportamento da porosidade.

7.2.4 Avaliação da resistência à flexão e módulo de Young do concreto

A Figura 7.30 mostra os resultados de módulo de ruptura dos dois concretos estudados, secos a 110 °C e tratados a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Embora a literatura (ROCOO; ELICES, 2008), mostre que o módulo de ruptura diminui com o aumento do tamanho de agregado para concreto civil isso não foi observado nos concretos avaliados. Levando em consideração os erros experimentais, pode se dizer que, não houve variações significativas, exceto a 600°C, temperatura que o concreto PAA-G apresenta maior MOR que o de PAA. Sabe-se que a presença de poros diminui a resistência mecânica e os módulos de elasticidade e cisalhamento (RODRIGUES et al, 2004), porém, não se observou uma diminuição no módulo de ruptura em função do aumento da porosidade.

Figura 7.30 - Resultados do módulo de ruptura e módulo de Young dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo PAA e PAA-G tratados a 110°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

O máximo de porosidade ocorreu a 600°C, mas a porosidade é praticamente a mesma para os dois concretos, indicando que o aumento do módulo de ruptura não está relacionado com a diminuição na porosidade.

De acordo com a Figura 7.30 ocorre um aumento no módulo de Young com a temperatura até 400°C; neste ponto o módulo de Young diminui e volta a aumentar a 1000°C. A diminuição do módulo de Young a 600°C, tanto do concreto PAA quanto do PAA-G, pode estar relacionada ao aumento da porosidade conforme mostrado anteriormente na Figura 7.29. A 1000 °C o aumento do módulo de ruptura do PAA-G pode ser atribuído à formação de ligações cerâmicas. O comportamento dos concretos foi semelhante ao encontrado na literatura para concretos refratários (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010). Segundo a literatura (ROCOO; ELICES, 2008), o módulo de Young diminui com o aumento do tamanho do agregado, porém, o efeito inverso foi observado até 600°C.

Os valores encontrados na literatura (LARSON et al,1974), para concretos refratários de alta alumina para o módulo de Young estão entre 30-60 GPa enquanto que o módulo de ruptura varia entre 10-30 MPa. Desta forma, as propriedades mostradas na Figura 7.30 estão de acordo com os valores obtidos normalmente para estes concretos.

7.2.5 Avaliação da energia de fratura do concreto

Na Figura 7.31 estão apresentadas as curvas de carga deslocamento obtidas na propagação estável de trincas pelo método da cunha utilizadas para a determinação da energia de fratura. As curvas são representativas de um grupo de cinco corpos de prova para cada temperatura de tratamento térmico.

Como pode ser observado, as curvas apresentaram um comportamento semelhante ao encontrado na literatura (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010; TSCHEGG et al, 1995) indicando a propagação estável de trinca .

Como mostrado anteriormente no item 5.5.2.2 a curva pode ser dividida para facilitar o entendimento dos fenômenos que ocorrem nas suas diferentes regiões. Neste caso a curva foi dividida em duas partes (A) e (B), Figura 7.31 (b), e foi determinada a razão B/A, que é a razão entre a área da região em que ocorre a propagação estável da trinca com diminuição da carga e a região de comportamento elástico e início de propagação.

Figura 7.31 - Curvas representativas carga-deslocamento utilizadas na determinação da energia de fratura dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110 °C(a) e (b), 600 °C (c) e (d) e 1000°C (e) e (f).

Quanto maior a área da região B, em relação à área total, maior é a resistência à propagação de trinca do material, mostrando um comportamento interessante sob o ponto de vista de resistência a tensões internas provocadas por gradientes térmicos a que, geralmente, são submetidos os refratários. (RIBEIRO et al, 2010).

Além da razão B/A as curvas mostradas na Figura 7.31 permitem a determinação da carga máxima e o deslocamento total do atuador. Estes resultados estão mostrados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Carga máxima ($P_{máx}$), deslocamento total do atuador (s) e razão B/A, dos concretos PAA e PAA-G tratados nas diferentes temperaturas.

Temperatura de T.T. (°C)	PAA			PAA-G		
	$P_{máx}$ (N)	S (mm)	B/A	$P_{máx}$ (N)	S (mm)	B/A
110	945,80±84,70	3,86± 0,80	1,33 ±0,51	850,71±94,64	3,52±0,76	1,63±0,73
600	933,96±230,00	2,44±0,55	0,88 ±0,08	892,22±237,39	2,55± 0,45	1,09±0,55
1000	593,77±74,10	4,42±0,42	0,84 ±0,29	1048,63±164,36	3,19±0,72	2,10±0,62

Os resultados mostraram que existe um grande espalhamento dos valores não permitindo uma análise mais profunda destes parâmetros; isso se deve ao fato da grande variação do comportamento das curvas para uma mesma condição. Isso provavelmente tenha ocorrido devido às características do próprio material e às imperfeições introduzidas durante a conformação. O microtrincamento originário da conformação era visível a olho nu e provavelmente, sua distribuição era a mesma para todos os corpos de prova que avaliados.

A Figura 7.32 mostra os resultados de energia de fratura obtidos. De acordo com a literatura, o aumento no tamanho do agregado resulta em um aumento na energia de fratura (ROCCO; ELICES, 2009). Os resultados mostrados na Figura 7.32 estão em conformidade com a literatura, pois, o concreto PAA-G apresentou energia de fratura maior que o PAA nas três temperaturas estudadas.

Nota-se uma diminuição da energia de fratura em 600°C que pode ser atribuída as quebras das ligações de hidratação com consequente aumento da porosidade, conforme mostrado anteriormente na Figura 7.29. O aumento da temperatura de tratamento térmico para 1000°C resultou em um aumento da energia de fratura. Isso pode ser devido à formação de ligações cerâmicas, que ocorrem em temperaturas de queima mais elevadas e à diminuição da porosidade que pode ser observado nos resultados da Figura 7.29, contribuindo assim com uma melhora no módulo de ruptura do concreto, como observado na Figura 7.30.

Figura 7.32 - Resultados de energia de fratura dos corpos de prova de concreto aluminoso antierosivo tratados a 110°C, 600°C e 1000°C.

7.2.6 Avaliação da porcentagem de agregados fraturados

A Fotografia da Figura 7.33 é representativa da região de fratura dos corpos de prova, e mostra um agregado que foi destacado. Do lado (a) do corpo de prova está ilustrado o agregado intacto e do (b), o espaço vazio. Na mesma Figura pode ser observado um agregado que foi fraturado, ficando uma parte do lado (a) e a sua outra parte no lado (b) do corpo de prova.

A Tabela 7.6 mostra os valores percentuais dos agregados fraturados, destacados e intactos, observado para um corpo de prova de cada um dos concretos tratados a 110°C, 600°C e 1000°C.

Figura 7.33 - Fotografia da região de fratura de um corpo de prova do método da cunha definindo-se dois lados do corpo de prova (a) e (b).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7.6 pode-se dizer que os agregados do material utilizado neste trabalho tendem a se fraturar nas temperaturas de tratamento avaliadas. A grande porcentagem de agregados fraturados indica que a fratura dos concretos foi predominantemente transgranular em relação aos agregados, resultado de uma interface matriz/agregado forte. Isso é importante porque segundo a literatura valores altos de energia de fratura são observados nestas condições (ELICES ROCCO; 2008; ROCCO; ELICES, 2009; ROSSELLÓ et al, 2006). Os resultados de energia de fratura obtidos são maiores

que alguns valores encontrados na literatura, mas com já mencionado os valores encontrados para concretos de alta alumina variam muito possivelmente pela utilização de métodos diferentes para a medida.

Tabela 7.6 - Percentual de agregados fraturados, destacados e intactos.

Temperatura de tratamento (°C)	Tipo	Fraturado (%)	Destacado (%)	Intacto (%)
110	PAA	51,9	22,9	25,2
	PAA-G	77,4	14,5	8,1
600	PAA	63,9	22,6	13,5
	PAA-G	64,7	26,5	8,8
1000	PAA	49,7	29,5	20,8
	PAA-G	40,8	40,2	19

Comparando os resultados mostrados na Tabela 7.6 com a Figura 7.32 podemos observar que era esperado que o concreto PAA-G apresentasse maior porcentagem de agregados fraturados uma vez que possui maior energia de fratura para todas as temperaturas foi observada uma maior diferença a 110°C em concordância com a Figura 7.32 que mostra que nesta temperatura a diferença entre os resultados da energia de fratura para os dois concretos é maior, a 600°C a porcentagem de agregados é praticamente a mesma e a 1000°C o PAA apresenta a porcentagem de agregados fraturados levemente maior. A 600°C ocorre uma diminuição na energia de fratura mas não ocorre uma diminuição da porcentagem de agregados fraturados indicando que a diminuição da energia de fratura seria em função do aumento da porosidade como mostrado anteriormente e não em função da interação matriz agregado.

7.2.7 Avaliação da resistência à erosão do concreto

A Figura 7.34 mostra os resultados de volume erodido dos corpos de prova dos concretos tratados a 110°C, 600°C, 800°C e 1000 °C.

Observa-se que os concretos não apresentaram grandes variações do volume erodido com o tamanho de agregado, mas pequenas mudanças foram observadas em função da temperatura. Houve uma diminuição do volume erodido com o aumento da temperatura de tratamento até 800°C enquanto que os resultados a 1000°C mostraram um ligeiro aumento. Os resultados mostraram que a energia de fratura é mais sensivelmente afetada pela microestrutura enquanto que a erosão parece ser menos vulnerável.

Figura 7.34 - Resultados da resistência à erosão do concreto aluminoso antierosivo tratados a 110°C, 600°C, 800°C e 1000°C .

A Figura 7.35 mostra fotografias de corpos de prova erodidos, tratados nas mesmas temperaturas dos dois concretos e corpos de prova antes da erosão.

Embora os resultados de resistência à erosão possam dificultar a avaliação devido ao espalhamento dos resultados, estas dificuldades foram sanadas a partir da observação das imagens mostradas na Figura 7.36.

Observa-se que os corpos de prova sofrem um desgaste preferencial da matriz em relação aos agregados em todas as temperaturas de tratamento, porém, quando tratados a 110°C e a 600°C, Figura 7.36 (a-d), este desgaste é mais pronunciado que nas temperaturas superiores. Na Figura 7.36 (e-h) pode-se observar que a 800 °C e 1000°C a matriz e o agregado apresentaram desgaste parecido, indicando que com o aumento da temperatura de tratamento a resistência ao desgaste da matriz se aproxima ao do agregado, contribuindo para uma maior resistência geral, porque as características da matriz tendem a se aproximar das características do agregado.

Segundo o modelo mais aceito de erosão de concretos refratários, o “efeito sombra”, os agregados seriam completamente resistentes à erosão protegendo a matriz à medida que se sobressaem. Este efeito foi observado apenas nas temperaturas de tratamento de 110°C e 600°C, temperaturas em que a matriz sofre erosão preferencial. Em 800°C e em 1000°C, a matriz e o agregado são desgastados com a mesma taxa, então não se enquadra no modelo de “efeito sombra”.

Na figura 7.37 são apresentadas fotografias (a e b) e micrografias (c – e) de uma amostra de concreto antierosivo erodida e infiltrada com cola instantânea mostrando a região de erosão bem como a microestrutura do material.

Em (a) e (b) pode-se observar o corte da amostra realizado com disco diamantado e também a superfície infiltrada com cola instantânea para permitir o corte, o lixamento e o polimento sem que incorresse em perda de material da amostra. A micrografia (c) é uma imagem de MEV obtida da parte esquerda da amostra (b), a (d) foi obtida no centro (b) e a (e) na parte direita de (b). Nestas micrografias pode-se observar os agregados intactos e a matriz em baixo relevo, indicado a erosão da mesma. Além disso, pode-se perceber que no centro, onde o ângulo de incidência do erodente é de 90°, o desgaste é maior comparado com as bordas, onde o ângulo de incidência tem um pequeno desvio.

Figura 7.35 - Fotografias da superfície de erosão dos concretos antes da erosão (a) PAA (b) PAA-G, e região erodida dos corpos de prova tratados a 110°C (c) PAA e (d) PAA-G, tratados a 600°C (e) PAA e (f) PAA -G, tratados a 800°C (g) PAA e (h) PAA-G e tratados a 1000°C (i) PAA e (j) PAA-G .

Figura 7.36 - Imagens obtidas por lupa estereoscópica da região erodida dos corpos de prova tratados a: 110°C, PAA (a) e PAA-G(b), 600°C PAA (c) e PAA-G(d), 800°C PAA (e) e PAA-G(f) e 1000°C PAA (g) e P AA-G(h).

Figura 7.37 – Fotografias da amostra de concreto PAA-G tratada a 600°C submetidas à erosão, infiltrada e cortada para caracterização estrutural (a) e (b) e micrografias de MEV mostrando a região de ataque do erodente e região ligeiramente abaixo (c), (d) e (e).

Na Figura 7.38 são mostradas micrografias de MEV ilustrando dois agregados desprotegidos da matriz e um vale onde a matriz do concreto foi erodida (a) e uma ampliação de (a), mostrando o comportamento da matriz na região de ataque do erodente (b) e em (c) tem-se uma ampliação maior elucidando as regiões de contato com o erodente e logo abaixo dessa região.

Observa-se claramente que realmente a região em contato direto e com certa espessura a matriz fica totalmente danificada ou alterada pelo impacto das partículas erodentes, enquanto logo abaixo a mesma se mantém com originalmente produzida.

Figura 7.38 – Micrografias de MEV da amostra de concreto PAA-G tratada a 600°C submetidas à erosão mostrando o comportamento da estrutura após teste de erosão: (a) dois agregados e um vale, (b) e (c) ampliação da região do vale mostrando o efeito do ataque do erodente na matriz do concreto.

7.2.7 Verificação da correlação entre energia de fratura e resistência à erosão

A partir das propriedades mostradas anteriormente, foi possível determinar o comprimento característico conforme a equação 5.12. Com este parâmetro foi verificada a possibilidade de correlacionar estes dados com a resistência à erosão, conforme sugerido por (MOMBER, 2001). Os resultados estão mostrados nas Figuras 7.39 e 7.40. Como pode ser observado, não existe uma boa correlação para os resultados de comprimento característico e resistência à erosão para o concreto estudado, indicada pelo valor do coeficiente de correlação linear (R^2).

As Figuras 7.41 e 7.42 mostram os resultados de energia de fratura específica determinada a partir da cura carga deslocamento Figura 5.7.

Figura 7.39 - Resultados do comprimento característico em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA.

Figura 7.40 - Resultados do comprimento característico em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA-G.

Figura 7.41 - Resultados energia de fratura específica em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA.

Figura 7.42 - Resultados energia de fratura específica em função do volume erodido indicando o coeficiente de correlação para o concreto PAA-G.

De acordo com os resultados, não existe correlação linear entre energia de fratura específica e a resistência à erosão.

A literatura mostra resultados de correlação do I_{ch} com a resistência à erosão com R^2 aproximadamente igual a 0,915 quando foi utilizado agregado com tamanho variando entre 12 e 20 mm, sendo estes os melhores valores encontrados. Como o concreto utilizado neste trabalho não se encontra nesta faixa de tamanho, não foi possível determinar a correlação entre I_{ch} e a resistência à erosão. Sabendo da correlação entre a I_{ch} e resistência à erosão, este trabalho propôs a verificação da correlação de G_f com a resistência à erosão uma vez que o I_{ch} é um parâmetro calculado e dependente de G_f . Nesse caso também não mostrou correlação entre G_f e resistência à erosão para os concretos estudados.

Todos os objetivos propostos no projeto dessa tese foram alcançados, pois hoje o conhecimento científico e técnico a respeito da energia de fratura e sua medida estão melhores entendidos em relação ao início desse trabalho. O mesmo pode-se dizer com respeito à erosão de materiais refratários, pois a discussão

realizada durante esse trabalho contribuiu para a evolução da conceituação científica e tecnológica dessa propriedade muito importante para concretos, pois, além de possuírem outras propriedades a resistência à erosão é imprescindível.

Apesar de não ter atingido o nível necessário de informações para conclusão mais definitiva a respeito da correlação entre a energia de fratura e resistência à erosão, os resultados mostram que há necessidade de um aprofundamento na questão da correlação I_{ch} ou G_F com a resistência à erosão, estudando faixas característica de granulometria de agregado, podendo inclusive gerar equações empíricas.

8 CONCLUSÕES

- Após hidratação da matriz seguida de tratamento térmico pode ser verificada a formação de novas fases, que são função das condições de hidratação. Neste trabalho observou-se a formação das fases: anortita e guelenita, em especial.
- Durante a queima da matriz refratária verificou-se que até 600°C a expansão térmica foi predominante sobre a taxa retração. Porém, com o aumento da temperatura acima de 900°C a retração foi muito mais significativa e predominante sobre a expansão, sinalizando o início da sinterização ou amolecimento de fase vítrea.
- A desidratação dos concretos refratários provoca um aumento da porosidade e conseqüentemente, um aumento na absorção de água. Este efeito resultou em uma diminuição no módulo de Young e de e na energia de fratura. Neste trabalho a desidratação ocorreu a 600°C.
- A energia de fratura aumenta com o aumento do tamanho de agregado para o concreto estudado
- A resistência a erosão aumenta com a temperatura de tratamento térmico devido a ceramização da matriz, conforme análise das imagens.}
- A não correlação entre l_{ch} e G_f com a resistência à erosão provavelmente foi devido a faixa de tamanho de agregados escolhidos para produção do concreto mas que precisa ser estudada ainda mais profundamente para uma conclusão definitiva.
- A correlação de energia de fratura e de resistência à erosão pode ter o mesmo comportamento que a correlação entre comprimento característico e resistência á erosão para faixas específicas de tamanho de agregado.

9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar as propriedades mecânicas da matriz do concreto e compará-las com as propriedades do concreto.
- Estudar a influência do tamanho máximo de agregado na energia de fratura e na resistência à erosão usando tamanhos significativamente diferentes e tentar propor equações empíricas para faixas de tamanho.
- Estudar o mecanismo de propagação de trincas e fraturamento durante testes de erosão a frio utilizando microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8826** Materiais refratários - terminologia, 1997.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220** Materiais refratários – Determinação da massa específica aparente, massa aparente específica da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente total, 1980.

AGUILAR, M. T. P.; SILVA, A.P.; CORRÊA, E. C. S.; CETLIN, P. R. Análise da capacidade de deformação do concreto: módulo de Young X módulo de deformação. In: **CBECIMat**, 17, 2006, Foz do Iguaçu. p. 3672-3684.

AKSEL, C.; WARREN, P. D.; RILEY, F. L. Magnesia - spinel microcomposites, **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p. 2407, 2004.

ALAPIN, B., OLLIG, M.; PÖTSCHKE, J. Thermomechanical properties of selected refractory materials. Proceedings In: **INTER. COLL. REFR. EUROGRESS AACHEN**, 46, 2006, Germany, p. 107-112, 2003.

ANJOS ET AL, R. D., ISMAEL, M. R., RAMAL JR., PANDOLFELLI, V. C. Adição de microsílica e a secagem de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 50, p. 331-335, 2004

ASTM C133-94 Standard test methods for Cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, 1994.

ASTM C704-99 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature, 1999.

AUER, T.; MANHART, C.; HARMUTH, H. Contributions to refractory fracture mechanical and fractographic investigations. **RHI Bulletin**, v.1, p. 38-41, 2006.

AUVRAY, J. M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castable. **Journal of the American Ceramic Society**, v.27, p. 3489-3496, 2007.

AVCI, A., KARAGOZ, I. Effects of flow and geometrical parameters on the collection efficiency in cyclone separators. **Aerosol Science**, v. 34, p. 937–955, 2003.

BARINOV, S. M., SAKAI, M. The work-of-fracture of brittle materials: Principle, determination, and applications. **Journal of Materials Research**, v. 9, p. 1412-25, 1994.

BAZANT, Z.P. KAZEMI, M.T. Size effect in fracture of ceramics and its use to determine fracture energy and effective process zone length. **Journal American Ceramic Society**. v. 73, p. 1841–1853, 1990.

BUENO, S.; BAUDIN, C. Mechanical behaviour of structural ceramics. **Cerámica y Vidrio**, v. 46, p. 103-118, 2007.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma introdução. 5ed. LTC, São Paulo. 2002. 408p.

CARDOSO, C. R. **Arraste de partículas finas em um leito fluidizado e eficiência de coleta de um ciclone dipleg**. 2008. 67 f. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

CARPINTERI, A. CHIAIA, B., NEMATI. K. M. Complex fracture energy dissipation in concrete under different loading conditions. **Mechanics of materials**, v.26, p. 93-108, 1997.

CARTER, C. B., NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. New York: Springer. 2007, 716p.

CHOU, C-C., CHENG, I-L., CHEN, K-J., KO, Y-C. Fracture energy and thermal stress resistance parameter of high alumina brick. **American Ceramic Society**. v. 65, p.1042-1046, 1986.

CUNHA-DUNCAN F. N., BRADT R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49 p.199-215, 2003.

DA SILVA, P., BRIENS, C., BERNIS, A. Development of a new rapid method to measure erosion rates in laboratory and pilot plant cyclones. **Powder Technology**, v. 131, p. 111 – 119, 2003.

DAMANI, R., GSTREIN, R., DANZER, R. Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing. **Journal of the European Ceramic Society**, v.16, p. 695-702.

ELICES, M., ROCCO, C. G. Effect of aggregate size on the fracture and mechanical properties of a simple concrete. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, p. 3839–51, 2008.

ENGMAN, U. Erosion testing of refractories - a new testing procedure. **Wear**, v. 95. 186-187 p. 215-223, 1995.

EVANS, A. G., WILSHAW, T.R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications. **Acta Metallurgica**, v.24, p.939-956, 1976.

FETT, T. Influence of a finite notch root radius on fracture toughness. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 543-547, 2005.

FIROOZJAEI, E. A., SAIDI, A., MONSHI, A., KOSHY, P.O efeito do teor de microsilica e de cimento refratário nas propriedades de LCCs usados em moldagem de alumínio. **Cerâmica**, v. 56, p. 411- 421, 2010.

FORTE, C. Mecânica da Fratura. Disponível em: <http://www.esab.com.br/br/por/Instrucao/biblioteca/upload/ApostilaMecanicaFratura.pdf>. Acesso em 20 nov. 2009.

FUJITA, H., BIANCHI E. C., DE AGUIAR, P. R., SANCHEZ, L. E. A., SILVA Jr C. E. Contribuição ao estudo da retificação abrasiva de materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 52, p, 269-275, 2006.

GARCIA, J. R., OLIVEIRA I. R., PANDOLFELLI V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p.42-56, 2007.

GOMES, C. E. S. **Análise de fadiga em ciclones FCC utilizando modelo de casca**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GUINEA G.V., ELICES, M., PLANAS, J. Assessment of the tensile strength through size effect curves, **Engineering Fracture Mechanics**, v. 65, p. 189 - 207, 2000.

GUINEA G. V., EL-SAYED, K., ROCCO, C. G., ELICES, M., PLANAS, J. The effect of the bond between the matrix and the aggregates on the cracking mechanism and fracture parameters of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.1961–1970, 2002.

HARBISON-WALKE. **Handbook and Refractory**. Moon Township: Practice. Harbison-Walker. Refractory company. 2005, p.330.

HARMUTH, H. Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 23, p. 103-108, 1995.

HARMUTH, H.; RIEDER, K.; KROBATH, M.; TSCHEGG, E. Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials. **Materials Science Engineering A**, v. 214, p.53-61, 1996.

HASSELMANN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 11, p. 535-540, 1963.

HELENE, P. R. L., LEVY, S. M. Estado da arte do concreto como material de construção. **Exacta**, v. 1, p. 109-116, 2003.

HILLERBORG, A., MODÉER, M., PERTERSON, P. E. Analysis of crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. **Cement and Concrete Research**, v. 6, p.773–782, 1976.

HU, X., DUAN, K. Influence of fracture process zone height on fracture energy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1321-1330, 2004.

INGLIS, C. E. Stresses in the plates due to the presence of cracks and sharp corners. In: Fifty-fourth session of the institution of naval architects, 1913. Cambridge.

KAKROUDI, M. G.; YEUGO-FOGAING, E.; GAULT, C.; HOGER, M.;

CHOTARD, T. Effect of thermal treatment on damage mechanical behavior of refractory castables: Comparison between bauxite and andalusite aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2471-2478, 2008.

KAMAT, S. V., IRTH, J. P., ZOK, F. W. Effects of notch root radius on crack initiation and growth toughnesses of a cross-ply Ti 6Al 4V/SiC composite. **Acta Materialia**, v.44 ,n. 5, p. 1831-1838, 1996.

KARIHALOO, B. L.; ABDALLA, H. M.; XIAO, Q. Z. Deterministic size effect in the strength of cracked concrete structures, **Cement. Concrete. Research**, v. 36, p. 171, 2006.

KIM, J. K., KIM, Y. Y. Fatigue crack growth of high-strength concrete in wedge-splitting, test. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 705-712, 1999.

KOPANDA, J. E; MACZURA, G. Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements. **Aluminum Company of America**. Pittsburg, p. 171-183, 1987.

LARSON, D. R.; COPPOLA, J. A.; HASSELMAN, D. P. H. Fracture toughness and spalling behavior of high- Al_2O_3 refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, p. 417, 1974.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; GHANBARI. AHARI, K.; SARPOOLAKY, H.PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3 p. 145-167, 2001.

LUZ, A. P., PANDOLFELLI, V. C. Halting the calcium aluminate cement hydration process. **Ceramics International**, v. 37, p. 3789–3793, 2011.

MACZURA, G., HAUT, L. D., HEILICH, R. P., KOPANDA, J. E. Refractory Cements. In: SMOTHERS, W. J. **Proceedings of the Raw Materials for Refractories Conference: Ceramic Engineering and Science**. USA: The American Ceramic.1993. p 46-67.

Manual do Sistema ATCP/ME-C1198-91/ Automático e acessórios para medida de módulo elástico, 2008.

MAZZEI, A. C, RODRIGUES, J. A. Alumina-mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering. Part I Microstructure and mechanical behavior.

Journal of materials science, v. 35, p. 2807 – 2814, 2000.

MIYAJI, D. Y., BRAULIO, M. A. L., BONADIA, P., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C. Refratários para o transporte do alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial. **Cerâmica**, v.55, p.296-304, 2009.

MOMBER, A. W. An SEM-study of high-speed hydrodynamic erosion of cementitious composites. **Composites: Part B**, v. 34, p. 135-142, 2003.

MOMBER, A. W. Fluid jet erosion as a non-linear fracture process: discussion. **Wear**, v. 250, p. 100-106, 2001.

MONBER, A. W.; KOVECEVIC, R. Hydro-abrasive erosion of refractory ceramics, **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2861-2874, 2003.

NAKAYAMA, J.; ABE, H.; BRADT, R. C. Crack Stability in the Work-of-Fracture Test: Refractory Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 64, n. 11, p.671-675, 1981.

NILICA, R. HARMUTH, H. Mechanical and fracture mechanical characterization of building materials used for external thermal insulation composite systems. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1641 – 1645, 2005.

OLIVEIRA, I. R., Pandolfelli, V. C. Podem os dispersantes afetar as propriedades dos concretos refratários após a queima? **Cerâmica**, v. 55, p.106-112, 2009.

OLLIVIER, J. P.; MASO, J. C.; BOURDETTE, B. Interfacial Transition Zone in Concrete. **Advanced cement based materials**, v. 2, p. 30—38, 1995.

PAIVA, A. E. M.; VILLABOIM, E. L.; PILEGGI, R. G.; RAMAL JUNIOR, F. T.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação da ressonância de barras para estudo da degradação mecânica de concretos refratários afetados por choque térmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46, 2002. São Paulo, SP, Anais... São Paulo, ABC, 2002. p.1-12. Ref. 7-06.

PANDOLFELLI; RODRIGUES. Comportamento de curva-R de refratários de MgO-C. **Cerâmica**, v.46, 2000.

PARR, C., ASSIS, G., AUVRAY, J. M., CHONG, H., FRYDA, H., WÖHRMEYER. Recent advances in refractories aluminate binders additives high performance monolithic castable. In INDIA INTERNATIONAL REFRACTORIES CONGRESS, 7, 2008 **IREFCON08**, Kolkata.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8th. ed., New York, McGraw-Hill Book Co., 2008.

PICARD, D. LEGUILLON, D., PUTOT, C. A method to estimate the influence of the notch-root radius on the fracture toughness measurement of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p.1421-1427, 2006.

PIORINO NETO, F. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

RAMAL, Jr, F. T., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C. Comportamento de secagem e explosão de concretos refratários com diferentes teores de água. **Cerâmica**, v. 50, p. 197-201, 2004.

RESENDE, W. S., SILVA, C. A., PRADO, U. S. GARCIA, G. C. R. SANTOS, E .M .B ., RIBEIRO, S. Refratário aluminoso expansível para uso em zona de transição de forno cimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54., 2010, Foz do Iguaçu, PR, Anais...São Paulo, ABC, 2010. p. 1060-1070.

RIBEIRO, S., RIBEIRO, D. C., DIAS, M. B. S., GARCIA, G. C. R., SANTOS, E.M.B.) Study of the Fracture Behavior of Mortar and Concretes with Crushed Rock or Pebble Aggregates. **Materials Research**, v.14, n.1 p.46-52, 2011.

RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables. **Ceramics International**, v.36, p.263-274, 2010.

RIBEIRO, S, SANTOS, E. M. B., GARCIA, G. C. R., RODRIGUES, J. A. Elastic Work and Fracture Energy of Concretes made with Crushed Stones and Pebbles Aggregates. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p.1215-1221, 2010.

ROCCO, C. G., ELICES, M. Effect of aggregate shape on the mechanical properties of a simple concrete. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76, p. 286–298, 2009.

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 “gel casting”. **Cerâmica**, v.50, p. 209-216, 2004.

RODRIGUES, J. A.; BRAULIO, M. A. L. Estudo da cura de concreto refratário pela medida da frequência de ressonância de vibração de amostras na forma de barra. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49., 2005 São Pedro, SP, Anais...São Paulo, ABC, 2005, p.1-11. Ref. 8-05.

ROSSELLÓ, C., ELICES, M., GUINEA, G. V Fracture of mode concrete: 2. Fractura energy and characteristic length. **Cement and concretes research**, v. 36, p. 1345-153, 2006.

SANTOS, E. M. B., SILVA, V. M. S., GARCIA, G. C. R. RESENDE, W. S RIBEIRO, S. Estudo do comportamento da energia de fratura em função do tamanho do agregado e da temperatura de queima de um concreto aluminoso antierosivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54., Foz do Iguaçu, PR, 2010. Anais...São Paulo, ABC, 2010.

SANTOS, V. V. A., VALENZUELA F. A. O., GALLO J. B., PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos e testes preliminares de resistência a erosão em concretos refratários. **Cerâmica**, v.52, p.128-135, 2006.

SCRIVENER, K. L., CAPMAS, A., Calcium Aluminate Cements. In: HEWELETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinmann, 2004. p. 713-782.

SHEN, J.Y., HIRTH, J. P., ZOK, F. W., HEATHCOTE, J. A. Effect of Notch Root Radius on the Initiation Toughness of a C-Fiber/SiC-Matrix Composite. **Scripta Materialia**, v. 38, p. 15-19, 1997.

SILVA, M, K. **Estudo de Modelagem Numérica Tridimensional de Ciclones do Tipo Lapple para Separação Gás-Sólido**. 2006. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SOLER&PALAU. Soluções inovadoras. Ficha técnica. Disponível em: http://www.solerpalau.pt/formacion_01_37.html. Acesso em: 18 de julho de 2010.

TAN, D. M., TSCHEGG, E. K., ROTTER, H., KIRCHNER H. O. K. Cracks at mortar-stone interfaces. **Acta metallurgica et Materialia**, v. 43, n. 10, p. 3701-3707, 1995.

TRUNK, B., SCHOBBER, G., HELBING, A. K., WITTIMANN, F. H. Fracture mechanics parameters of autoclaved aerated concrete. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.855-859, 1999.

TSCHEGG, E.; Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruch-mechanischen Kennwerten sowie hierfür geeignete, Prüfkörper. **Austrian Patent AT 390328B**, registered 1986.

TSCHEGG, E. K., ELSER, M., TSCHEGG, S.E.S. Biaxial fracture tests on concrete — Development and experience. **Cement and Concrete Composites**. v. 17, p. 57-75, 1995.

VICENZI, J., MARQUE, C. M., BERGMANN, C. M. Desgaste erosivo a frio e a quente em revestimentos de aspergidos termicamente: influência da porosidade e da oxidação. CBECIMat, 17., 2006, Foz do Iguaçu, 2006, p. 6215-6226.

WALTER, R.; OSTERGAARD, L.; OLESEN, J. F.; STANG, H. Wedge splitting test for a steel-concrete interface. **Eng. Fract. Mech.**, v.72, p. 2565–2583, 2005.

WIEDERHORN, S. M., LAWN, B. R. Strength degradation of glass impacted with sharp. Particles: I, Annealed surfaces. **Journal of the American Ceramic Society**. v.62, p.66-70, 1979.

WU, K. R., CHEN, B., YAO, W, ZHANG, D. Effect of coarse aggregate type on mechanical properties of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 31, p.1421-1425, 2001.

XIAU, J., SCHNEIDER, H., DÖNNECKE, C., KÖNIG, G. Wedge splitting test on fracture behaviour of ultra high strength concrete. **Construction and Building**

Materials. v. 18, p.359-365, 2004.

YANG, J. Z., FANG, M. H., HUANG, Z. H., HU, X. Z., LIU, Y. G., SUN, H. R., HUANG, J. T., LI, X. C. Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures. **Journal of the European Ceramic Society.** v.32, p.283-289, 2012.