

## COMPARAÇÃO ENTRE O USO DA ENERGIA DE FRATURA E A RELAÇÃO TRABALHO DE FRATURA/TRABALHO ELÁSTICO NA PREVISÃO DA RESISTÊNCIA AO DANO POR CHOQUE TÉRMICO DE REFRAATÓRIOS

S. Ribeiro<sup>(1)</sup>, G. C. Ribeiro<sup>(1)</sup>, W. S. Resende<sup>(2)</sup>, J. A. Rodrigues<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)  
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) - Estrada Santa Lucrecia s/nº,  
Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena-SP

<sup>(2)</sup> Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários (IBAR)

<sup>(3)</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Departamento de Engenharia de  
Materiais (DEMa) – São Carlos-SP  
sebastião@demar.eel.usp.br

### RESUMO

*A resistência ao dano por choque térmico é uma propriedade muito importante dos refratários e depende da interação entre a sua matriz e os agregados. Essa propriedade tem sido avaliada a partir da energia de fratura,  $\gamma_{wof}$ . O inconveniente de se utilizar a energia de fratura é que ela, por si só, não contém detalhes das regiões da própria curva carga-deslocamento que é utilizada para o seu cálculo. No entanto, a forma dessa curva traz informações sobre o comportamento da resistência ao início da propagação de uma trinca, além da resistência à sua própria propagação. Nesse trabalho foram utilizados três concretos refratários comerciais tratados termicamente em várias temperaturas, produzindo materiais com características microestruturais distintas. Mostra-se que a razão entre o trabalho de fratura e o trabalho elástico é bem significativa para a previsão da resistência ao dano por choque térmico.*

Palavras chaves: energia de fratura, propagação de trinca, refratários.

### INTRODUÇÃO

Concretos refratários são materiais com estrutura heterogênea, contendo larga variação de tamanho de partículas iniciais, que pode ir de alguns nanômetros até

milímetros. Em escala nanométricas e micrométrica estão os constituintes da matriz e em escala milimétrica estão os agregados<sup>(1,2)</sup>. As principais propriedades dos concretos refratários são: resistências à corrosão, à erosão, ao carregamento mecânico e principalmente ao dano por choque térmico. Devido a essas propriedades, os concretos refratários podem ser usados em equipamentos que trabalham em temperaturas elevadas, que sofrem carregamento mecânico e ciclos de variação de temperatura<sup>(3-7)</sup>.

A matriz de um concreto, após queima, é constituída de fases mineralógicas e composição química que dependem das matérias-primas iniciais e da temperatura de queima. Os agregados podem ou não mudar de composição química ou mineralógica. No caso de agregados de andaluzita, há mudanças em ambas as composições<sup>(8,9)</sup>.

Em relação ao comportamento de uma trinca em propagação, a Figura 1 ilustra um esquema de suas regiões e vários mecanismos de tenacificação. Em termos de resistência à propagação de trinca, a região do rastro da trinca é de grande importância, pois essa resistência depende da interação entre as duas superfícies formadas da trinca que ainda não ficaram totalmente separadas<sup>(10,11)</sup>. O rastro da trinca é também conhecida por região ou trinca coesiva, amplamente discutida na literatura<sup>(10,12-14)</sup>.

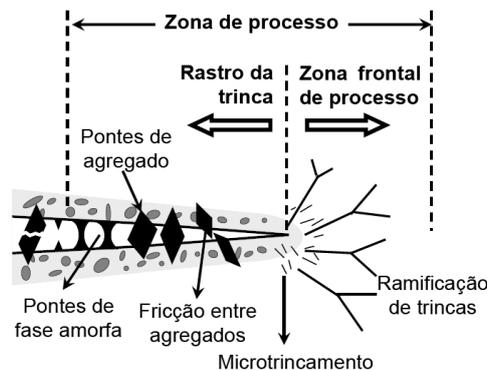


Figura 1 – Trinca em propagação e os diversos mecanismos de tenacificação<sup>(15)</sup>.

A Figura 2 mostra o esquema do corpo de prova usado para o teste de propagação estável de trinca, utilizando o método da cunha<sup>(16)</sup>, e uma curva típica carga-deslocamento obtida nesse teste para um concreto refratário

Na Figura 2(a)  $F_v$  é a força vertical,  $F_H$  é a força horizontal, o número 1 é a cunha, 2 são os roletes, 3 são os encostos, 4 o entalhe inicial, 5 é a ranhura e 6 é o

suporte linear. Na Figura 2(b) tem-se que A é a área sob a curva carga-deslocamento no seu regime elástico, B é a área sob o regime de transição e C refere-se a área sob a curva na região de propagação propriamente dita da trinca principal.

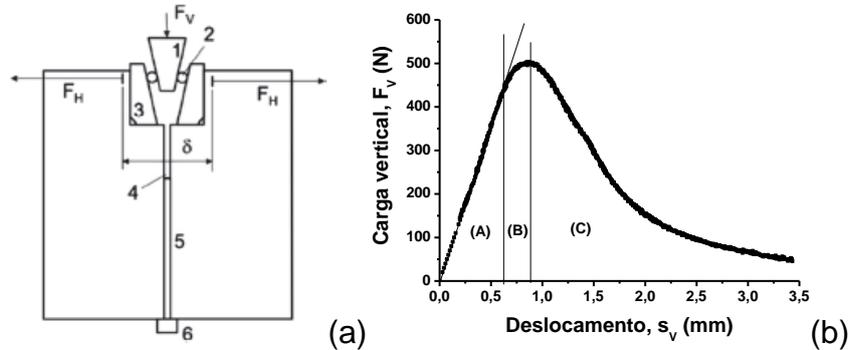


Figura 2 – (a) Representação esquemática do corpo de prova e do dispositivo para o teste de propagação estável de trinca pelo método da cunha<sup>(16)</sup>; e (b) curva carga-deslocamento típica para concretos refratários

Para que uma trinca se propague estavelmente, produzindo uma curva carga-deslocamento semelhante aquela da Figura 2(b), a taxa de liberação de energia elástica armazenada na amostra e na máquina do ensaio mecânico deve ser menor ou igual a taxa de consumo de energia pela formação da superfície da trinca, que matematicamente se representa pela inequação seguinte:

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

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 na amostra ( $U_S$ ), por unidade de propagação de trinca ( $dc$ ) e  $\frac{dW_{fs}}{dc}$  é a variação da energia consumida pela formação de superfície da trinca ( $dW_{fs}$ ), também, por unidade de propagação de trinca<sup>(17)</sup>.

Para se calcular a energia de fratura pelo método da cunha utilizando a força vertical e deslocamento vertical, a seguinte equação é utilizada<sup>(17)</sup>:

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2S} \int F_V ds_V \quad (B)$$

em que  $\gamma_{wof}$  é a energia de fratura total, S é a área projetada da fratura no plano de

fratura,  $F_V$  é a força vertical aplicada pela máquina de ensaios e  $ds_V$  é deslocamento vertical do atuador.

Como mencionado anteriormente, os refratários muitas vezes são submetidos a variações de temperatura, produzindo tensões capazes de danificar os mesmos.

O objetivo deste trabalho é mostrar resultados de energia de fratura de três concretos refratários queimados em diferentes temperaturas e avaliar a relação entre o trabalho de fratura, regiões (B) e (C), e o trabalho elástico, região (A) mostradas na Figura 2(b). Quanto maior for essa relação, maior será a resistência à propagação da trinca, obviamente sugerindo maior resistência ao dano por choque térmico de refratários.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram usados três concretos refratários, sendo um com agregados de andaluzita e dois com agregados de alumina. O concreto com andaluzita é o Andicast da IBAR e os outros dois serão chamados de concretos “A” e “B”, cujos nomes comerciais e a empresa fornecedora não serão revelados. Os três concretos têm como agente ligante o cimento de aluminato de cálcio. Os tamanhos máximos dos agregados foram para o Andicast, 4 mm, para o “A”, 4 mm e para o “B”, 20 mm. Os agregados do material “A” é do tipo eletrofundido e do material “B”, sinterizado.

Os concretos Andicast e “A” têm como aplicação a siderurgia, e o concreto “B”, a indústria petroquímica.

As matérias-primas foram misturadas com água e seus respectivos concretos moldados em molde específico para produção de corpos de prova para o teste da cunha, Figura 2(a). Após moldagem os corpos de prova foram curados a 25°C por 48 horas.

As condições de tratamento térmico dos corpos de prova foram as seguintes: para o Andicast, secagem a 110°C, por 24 horas, e queima a 1000°C e 1450°C, por 5 horas. Para os concretos “A” e “B” - secagem 110°C, por 48 horas; calcinação a 650°C, por 8 horas; queima a 1000°C e 1550°C, por 12 horas.

Os corpos de prova após tratamentos térmicos foram submetidos aos testes de propagação estável de trinca, utilizando uma máquina de ensaios mecânicos servo-hidráulica, marca MTS. A velocidade de deslocamento do atuador foi de 15  $\mu\text{m}$  por minuto. Com os dados gerados pela máquina, foram elaboradas as curvas carga-deslocamento, utilizando o programa OriginPro.

A energia de fratura foi calculada utilizando a equação (B) integrada de zero até o final da curva carga-deslocamento apresentada na Figura 2(b). O trabalho elástico,  $W_e$ , foi calculado pela integral sob a região A da curva carga-deslocamento, e o trabalho de fraturamento,  $W_f$  foi calculado pela integração das regiões B e C.

## RESULTADOS

Na seqüência serão mostrados e discutidos os resultados obtidos para os concretos Andicast, “A” e “B”.

### Concreto Andicast

A Figura 3 mostra duas curvas carga-deslocamento representativas do concreto Andicast sinterizados a 1000°C e a 1450°C, obtidas nos testes de propagação estável de trinca pelo método da cunha. Essas curvas foram escolhidas aleatoriamente entre as cinco utilizadas no trabalho.

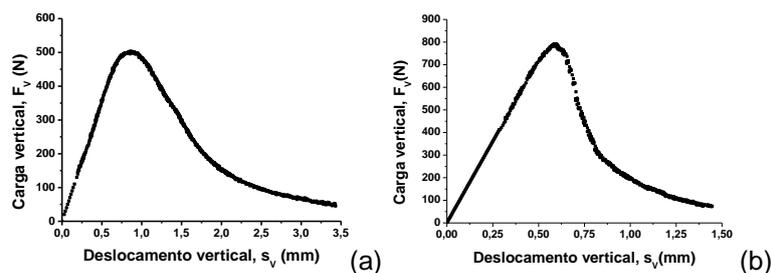


Figura 3 - Curvas carga-deslocamento representativas do concreto Andicast sinterizado a 1100°C (a) e a 1450°C (b) submetidos à propagação de trinca.

Tanto as curvas do Andicast sinterizado a 1000°C, quanto aquelas do material sinterizado a 1450°C, revelaram propagação estável da trinca, o que é muito importante, uma vez que na determinação da energia de fratura esta condição é obrigatória, ou seja, a Equação (A) foi obedecida.

A Tabela 1 mostra os resultados de carga máxima,  $F_{m\acute{a}x.}$ , energia de fratura,  $\gamma_{WOF}$ , e da relação entre o trabalho de fratura das regiões (B) + (C) pelo trabalho elástico (armazenamento de energia elástica) do concreto Andicast queimado a 1000°C e a 1450°C.

O Andicast sinterizado a 1450°C apresentou maior resistência ao início da propagação da trinca, o que pode ser verificado pelos valores de carga máxima. Por outro lado, o mesmo apresentou menor resistência à propagação da trinca, uma vez

que as suas curvas carga-deslocamento apresentaram um decaimento mais rápido após o ponto de máximo. Esse comportamento pode ser avaliado pela energia de fratura que para o concreto queimado a 1000°C é 31% superior ao queimado ao 1450°C.

Tabela 1 – Resultados de  $P_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma_{WOF}$  e relação  $W_f/W_e$  do concreto Andicast.

Temperatura (°C)	Parâmetros		
	$P_{m\acute{a}x}$ (N)	$\gamma_{WOF}$ (J.m <sup>-2</sup> )	$W_f/W_e$
1000°C	501,36 ± 27,84	92,84 ± 7,78	3,70
1450°C	778,21 ± 59,65	70,54 ± 6,50	2,06

Assim, pode-se afirmar que o Andicast queimado a 1000°C é mais resistente à propagação de trincas do que aquele queimado a 1450°C, porém é mais fraco sob o ponto de vista de resistência mecânica. Esse comportamento pode ser resumido, de maneira prática, avaliando-se a relação  $W_f/W_e$  que para o Andicast queimado a 1000°C foi de 3,70 e para aquele queimado 1450°C foi de 2,06.

Na Figura 4 são mostradas micrografias obtidas por MEV, no modo elétrons retro espalhados, da superfície de fratura das amostras de Andicast queimada a 1000°C (a,b), e a 1450°C (c,d).

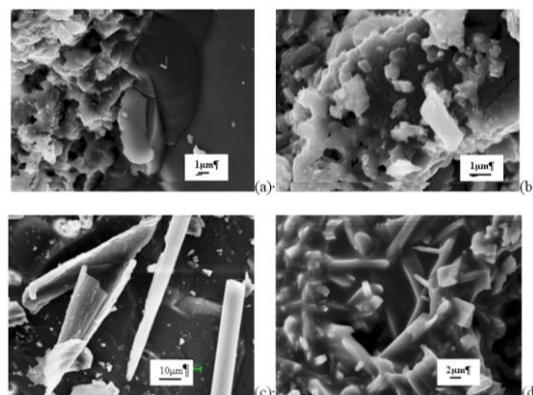


Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV, no modo elétrons retroespalhados, da superfície de fratura das amostras do Andicast queimadas a 1000°C (a,b), e a 1450°C (c,d).

Em (a) observa-se a região de interface matriz-agregado daquele concreto queimado 1000°C, e em (b), uma ampliação da região da sua matriz. Na Figura 4 (c) nota-se o surgimento de agulhas na superfície do agregado do Andicast queimado a 1450°C. Na correspondente micrografia (d) têm-se uma ampliação da região da sua

matriz, em que se pode observar uma quantidade expressiva de agulhas de mulita, além de fase vítrea que molha as partículas e agulhas da matriz. Essas agulhas de mulita foram formadas durante o processo de mulitização da andaluzita, indicando a possibilidade da dissolução da mesma e a precipitação da mulita na forma de agulhas.

Essa variação microestrutural, quando comparada nas duas temperaturas, pode ser a responsável pelas diferenças nos parâmetros medidos, ou seja, a microestrutura influencia de maneira marcante a resistência ao início da propagação da trinca (resistência mecânica) e a resistência a propagação da trinca. Um dos fatores que determinaram essa diferença microestrutural é a transformação da andaluzita em mulita e quartzo, conforme já descrita na literatura técnica<sup>(9)</sup>.

### Concreto "A"

A Figura 5 ilustra algumas curvas carga-deslocamento, escolhidas aleatoriamente entre aquelas utilizadas para determinação da energia de fratura do refratário "A".

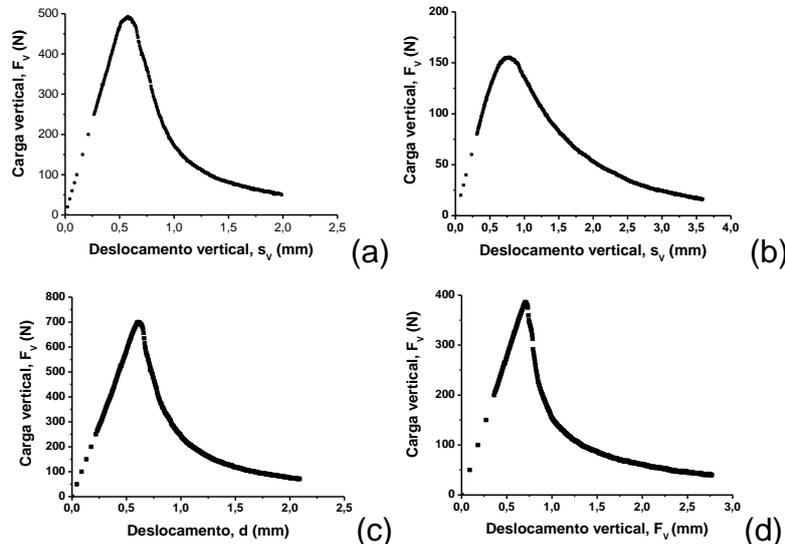


Figura 5 – Curvas carga-deslocamento representativas do grupo de corpos de prova do refratário "A" tratados a: (a) 110°C, (b), 650°C, (c) 1100°C, e (d) 1550°C.

A Tabela 2 mostra os resultados de  $P_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma_{WOF}$  e relação  $W_f/W_e$  para do concreto "A". Foram usados cinco corpos de prova de cada condição de tratamento térmico, exceto, para os sinterizados a 1100°C, que foram dez unidades.

Tabela 2 – Resultados de  $P_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma_{WOF}$  e relação  $W_f/W_e$  para do concreto "A".

Temperatura (°C)	Parâmetros		
	$P_{m\acute{a}x}$ (N)	$\gamma_{WOF}$ (J.m <sup>-2</sup> )	$W_f/W_e$
110	397,75±99,44	41,59±7,54	2,07
650	286,80±107,44	41,61±7,14	2,99
1100	426,56±124,44	50,40±8,41	1,80
1550	460,00±135,79	55,07±6,33	1,32

Um fato interessante a ser observado é que os corpos de prova calcinados a 650°C mostraram-se menos resistentes à iniciação da propagação da trinca (menor resistência mecânica) do que aqueles somente secos a 110°C. A justificativa para tal fato é clara, pois na temperatura de calcinação as ligações hidráulicas do cimento são destruídas, produzindo uma microestrutura mais fraca do que a do concreto somente curado e seco. A resistência ao início da propagação da trinca aumentou para os corpos de prova sinterizados nas temperaturas de 1100°C e 1550°C, inclusive acima daquela do concreto "A" somente curado seco. Também aqui, pode-se inferir esse aumento em ambas as temperaturas.

As mudanças microestruturais do concreto "A" podem ser vistas nas micrografias da Figura 6. Na micrografia do concreto queimado a 1100°C (micrografia c) percebe-se a formação de uma microestrutura mais coesa, verificando-se inclusive a formação de pescoços interparticulares que confere ao material maior resistência. A queima a 1550°C produziu um concreto com microestrutura ainda mais resistente, tendo a valores de carga máxima de 460 N.

A energia de fratura dos concretos "A" seguiu o mesmo comportamento da carga máxima.

Observando-se a Tabela 2, nota-se que, para o concreto calcinado, foi obtido o maior valor de  $W_f/W_e$ , 2,99, em relação aos demais. Isso significa que mesmo esse concreto tendo menor valor de  $\gamma_{WOF}$  ele ainda é mais resistente à propagação de trinca, relativamente.

Esse é um dado muito interessante, pois a idéia de se avaliar somente a energia de fratura total não é suficiente para dizer se o material é mais resistente ou menos resistente à propagação estável de trinca.

A Figura 6 mostra as superfícies de fratura de amostras retiradas do concreto "A" somente seco, calcinado e queimados. Para produzir as imagens mostradas foram avaliadas somente as regiões representativas da matriz daquele concreto.

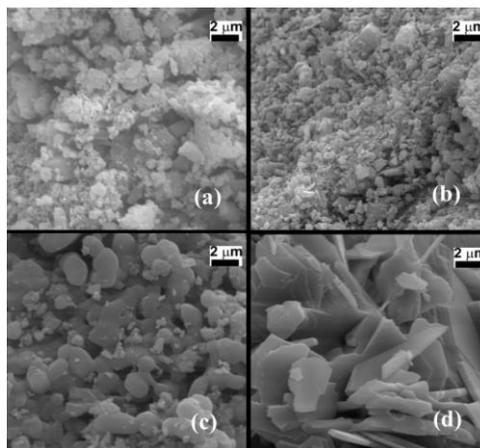


Figura 6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras retiradas dos corpos de prova do concreto "A" seco a 110°C (a), calcinado a 650°C (b), queimados a 1100°C (c) e a 1550°C (d).

Na micrografia da Figura 6(a) pode-se observar uma microestrutura contendo, ou sugerindo, a presença de aglomerados de hidratos, enquanto que na Figura 6(b) se observa a estrutura dos hidratos já destruídos, apresentando diminuição dos tamanhos dos aglomerados e aspecto de partículas mais individuais. Nessa etapa ocorre a desidratação dos hidratos formados na cura do concreto. Na parte (c) da Figura 6 vê-se uma microestrutura bem diferente de (a) e (b), em que se observa a formação de pescoços entre as partículas da matriz do refratário, ou seja, começa a sinterização da matriz. Na parte (d) observa-se a formação de uma microestrutura completamente diferente das anteriores, com plaquetas bem definidas e arranjadas de maneira uniforme e interconectadas, emprestando resistência mecânica mais elevado ao material.

### Concreto "B"

A Figura 7 ilustra as curvas carga-deslocamento representativas dos corpos de prova usados para os testes de propagação estável de trinca para o concreto "B".

As curvas da Figura 7 (b) e (d), mostram comportamentos distintos. Em (b) tem-se uma região de propagação após a carga máxima bem superior a de início da propagação da trinca, enquanto que em (d) tem-se o inverso. Isso pode ser observado nas relações  $W_f/W_e$  que para (b) é de 3,54 e (d) de 0,62, como mostra a Tabela 3. Inclusive em (d) tem-se uma situação de instabilidade iminente na região do máximo da curva.

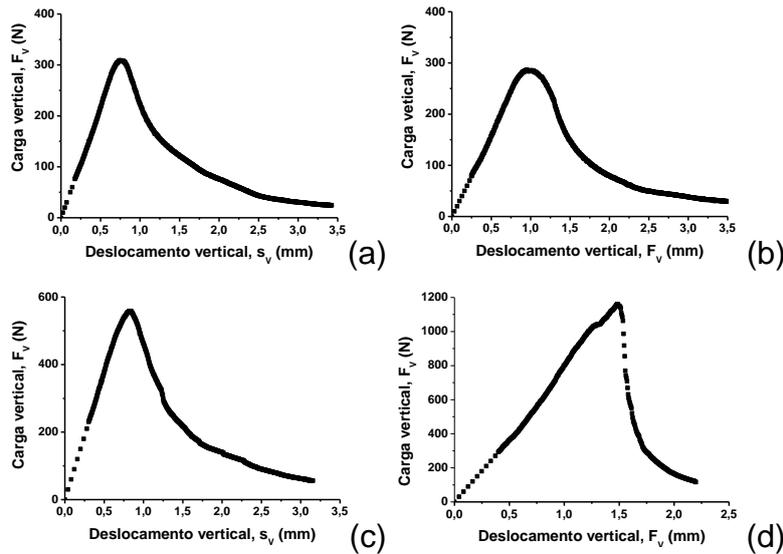


Figura 7 – Curvas carga-deslocamento representativas do grupo de corpos de prova do concreto "B" tratados a: 110°C (a), a 650°C (b), a 1100°C (c) e a 1550°C (d).

A Tabela 3 mostra os resultados de  $P_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma_{WOF}$  e relação  $W_f/W_e$  para os concretos "B" tratados a 110°C, 650°C, 1100°C e 1550°C e a Figura 8 mostra as respectivas microfotografias das superfícies de fratura desse material. A mesma discussão já feita para o concreto "A" aplica-se aqui também.

Tabela 3 – Resultados de  $P_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma_{WOF}$  e relação  $W_f/W_e$  para do concreto "B".

Temperatura (°C)	Parâmetros		
	$P_{m\acute{a}x}$ (N)	$\gamma_{WOF}$ (J.m <sup>-2</sup> )	$W_f/W_e$
110	364,25±56,25	44,17±9,69	2,26
650	332,75±35,00	62,49±11,36	3,54
1100	635,00±54,17	101,33±7,37	2,63
1550	1022,50±98,04	116,89±23,38	0,62

## CONCLUSÕES

Concretos com menores resistências  inciao da propagação de trinca, podem ser mais resistentes  própria propagação da mesma e isso leva a prever que são mais resistentes ao dano por choque térmico.

A temperatura que são submetidos os concretos refratários curados tem grande influência na sua microestrutura e conseqüentemente nas propriedades de propagação de trinca desses materiais.

A relação  $W_f/W_e$  como característica das curvas carga-deslocamento de

concretos refratários parece ser adequada para se prever a resistência ao dano por choque térmico, que oferece mais detalhes do que a energia de fratura.

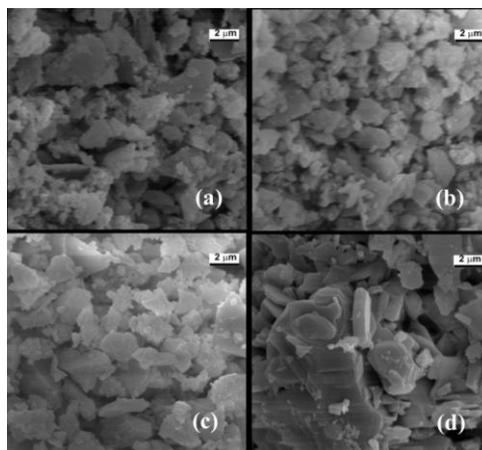


Figura 8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de amostras do concreto “B” tratado termicamente nas seguintes temperaturas: (a) 110°C, (b) 650°C, (c) 1100°C e (d) 1550°C.

#### AGRADECIMENTOS

A FAPESP, processo 07/55964-3, pelo apoio financeiro; ao CNPq pelas bolsas de Produtividade em Pesquisa, processos 304760/2010-2, 303061/2009-0 e 307127/2013-3; a CAPES, pela bolsa de Doutorado, processo 33002088001-P4 e às Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários, IBAR, pelo material fornecido.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 1.LEE,W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY,H.; PARR, C. **International Materials Reviews**, v. 46, nº.3, p. 145, 2001.
- 2.Daí, Q.; Ng, K. **Construction and Building Materials**, v.54, p.584-595, 2014.
- 3.Grasset-Bourdel, R.; Alzina,A.; Huger,M.; Chotard, T.; Emler, R.; Gruber, D.; Harmuth, H. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, p.913-923, 2013.
- 4.Martinovic, S.; Vlahovic, M.; Boljanc, T.; Majstorovic, J.; Volkov-Husovic, T. **Composites: Part B**, V.60, p.400-412, 2014.
- 5.Salvini, V. R.; Pandolfelli, V. C.; Bradt, R. C. **Ceramics International**, v.38, p.5369-5375, 2012.
- 6.Simonin, F.; Olagnon, C.; Maximilien, S.; Fantozzi, G. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p. 165-172, 2002..
- 7.Thummen, F.; Olagnon, C.; Godin, N. **Journal of the American Ceramic Society**, v.26

- p.3357-3363, 2006.
- 8.Ribeiro, S.; Rodrigues, J. A. **Ceramics International**. V.36, p.263-274, 2010.
  - 9.Dubreuil, P.; Filari, É.; Sobolev, V. M. **Refractories and Industrial Ceramics**, v.40, p.252-
  - 10.Cunha-Ducan, F.N.; Bradt, R.C. **Cerâmica**, v.49, p. 199-215, 2003
  - 11.Harmuth, H.; Bradt, R. C. *Interceram*, v.special edition, p.6-10, 2010
  - 12.Guinea, G. V.; El-Sayed, K.; Rocco, C. G.; Elices, M.; Planas, J. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.1961-1970, 2002.
  - 13.Xie, D.; Waas, A. M. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73, p.1783-1796, 2006.
  - 14.Planas, J.; Elices, Guinea, G. V.; Gómez, F. J.; Cendón, D. A.; Arbilla, I. **Engineering Fracture Mechanics**, v.70, p.1759-1776, 2003.
  - 15.Miyaji, D. Y. Concretos refratários contendo agregados eutéticos eletrofundidos: energia de fratura e resistência ao dano por choque térmico. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 172p, 2012.
  - 16.Jim, S.; Gruber, D.; Harmuth, H. **Engineering Fracture Mechanics**, v.116, p.228-236, 2014.
  - 17.Harmuth, H.; Tschegg, E. K. **Veitsch-Radex Rundschau**, v.1, p.465-542, 1994.

**COMPARISON BETWEEN THE USE OF FRACTURE ENERGY AND WORK OF FRACTURE AND ELASTIC WORK RATIO IN THE *THERMAL SHOCK RESISTANCE DAMAGE PREVISION OF REFRACTORIES.***

ABSTRACT

*The thermal shock resistance damage is a very important property of the castable and depends on the interaction between its matrix and aggregate. This property have been evaluated from fracture energy,  $\gamma_{wof}$ . The inconvenience to use the fracture energy is that it is not inform the ratio of the regions of the load-displacement, whose behaviour show influence in the initiation and propagation of the crack. In this work were used three commercial castables using various temperatures to thermal treatment, producing materials with distinct microstructure characteristic. It is show that work of fracture and elastic work ratio is very significant to preview of the thermal shock resistance damage.*

Key-words: fracture energy, crack propagation, castable.