

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS - UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PÂMELA MILAK**

**COMPÓSITO ALUMINA-VITROCERÂMICO DO SISTEMA  
LZSA DE ELEVADA RESISTÊNCIA AO DESGASTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem KleguesMontedo  
Co-Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Júnior

**CRICIÚMA  
2014**

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M637cMilak, Pâmela.

Compósito alumina-vitrocâmico do sistema LZSA de elevada resistência ao desgaste / Pâmela Milak ; orientador: Oscar Rubem KleguesMontedo ; coorientador: Agenor De Noni Júnior. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

130p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

1. Cerâmica – Resistência de materiais. 2. Alumina.  
3. Vitrocerâmicos. 4. Sinterização. 5. Desgaste erosivo.  
I. Título.

CDD. 22. ed.666

Pâmela Cabreira Milak

Comósito alumina-vitrocerâmico do sistema LZSA de elevada resistência ao desgaste.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 19 de dezembro de 2014.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Elídio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



*Ao papai Volnei. Ao Cássio.*



## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pela saúde e por ter colocado pessoas tão especiais em minha vida.

Ao papai, Volnei, meu infinito agradecimento. Por todo sacrifício, amor e dedicação doados para que hoje eu pudesse seguir por minhas próprias escolhas.

Ao meu querido namorado, em breve marido, Cássio, por ser tão digno e compartilhar comigo tantos planos. Obrigada, por seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, apoio e amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, pela incentivo, dedicação e compreensão, que me trouxeram até aqui.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Agenor de Noni Jr, pelo apoio e dedicação prestada desde o ensino médio, até aqui.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto, pelos ensinamentos, pela disponibilidade e convivência durante o estágio de docência.

Aos meus sogros, Dirce e Celso, que foram de uma generosidade sem tamanho, e são hoje minha família. Obrigada.

Aos meus amigos de mestrado e laboratório que tornaram esses dois anos mais leves e divertidos. Em especial àqueles com quem mais convivi, Nayadie, Edivelton, Lisandro, Indiara, Joelson, Flávia e Ketlin.

Ao colega Cristian, sua ajuda foi fundamental.

Aos funcionários do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IDT, Augusto Wanderlind, Mateus Milanez, Letícia Ferreira, pela ajuda oferecida sempre que necessário.

Ao Professor Dr. Carlos Pérez Bergmanne ao doutorando Matheus da Cunha da UFRGS, pela disponibilidade e auxílio para realização do ensaio de desgaste erosivo.

À empresa Almatís pelo fornecimento das aluminas utilizadas neste estudo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro. E finalmente, à UNESCO, por abrir as portas para que eu pudesse concluir mais esta etapa.





“Não é o mais forte que sobrevive,  
nem o mais inteligente, mas o que  
melhor se adapta às mudanças.”

(Leon C. Megginson)



## RESUMO

Na busca por materiais resistentes ao desgaste, atenção tem sido dada as cerâmicas de alumina, pois apresentam uma série de propriedades que permitem sua aplicação em locais onde as condições ambientais são severas. A alta temperatura de sinterização e os elevados patamares praticados promovem o crescimento de grão que em geral prejudica as propriedades deste material, como a resistência ao desgaste. A introdução de uma segunda fase adequada em composições de alumina pura, que durante o aquecimento forme fase líquida e no resfriamento cristalize, pode tanto colaborar para otimização da sinterização, bem como para a melhoria das propriedades desta cerâmica. A maior densificação reflete em elevada resistência mecânica, aumento do módulo de elasticidade, que corroboram para um bom desempenho frente a solicitações de desgaste. Neste sentido, com o objetivo de desenvolver um compósito alumina-vitrocerâmico do sistema LZSA que apresente elevada resistência ao desgaste erosivo, utilizaram-se aluminas com diferentes tamanhos de partícula, as quais foram adicionados percentuais de vitrocerâmico variando de 5 a 15%, seguindo planejamento experimental. A frita LZSA foi moída, e misturada à alumina em solução aquosa com 50% em sólidos que, em seguida foram atomizadas. Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial. A temperatura e o tempo de sinterização variaram para cada composição. As caracterizações efetuadas foram densidade aparente, retração linear e porosidade das composições. As fases formadas nos materiais e as tensões geradas entre a o vitrocerâmico e a alumina foram investigadas por difração de raios X. As propriedades mecânicas medidas foram resistência mecânica à flexão, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, energia de fratura, tamanho de defeito natural e taxa de desgaste erosivo. Para análise da interação entre a alumina e o vitrocerâmico as microestruturas foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura em superfícies fraturadas, e para a avaliação do tamanho dos grãos de alumina as amostras foram polidas, atacadas e recobertas com ouro. As composições com 15% de vitrocerâmico apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura, chegando a  $4,93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  para a alumina de tamanho de partícula fina, porém as taxas de resistência ao desgastem foram melhoradas em função desta propriedade. A adição de 5% de vitrocerâmico em alumina de tamanho de partícula fina gerou MRF de 273 MPa e módulo de elasticidade de 298 GPa. O desgaste erosivo demonstrou-se dependente



do módulo de elasticidade, que para o seu maior valor gerou a menor taxa de desgaste. As menores taxas de desgaste foram obtidas com as composições A<sub>G</sub>5 ( $1,9 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>/g), A<sub>F</sub>5 ( $2,33 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>/g) e A<sub>F</sub>15 ( $2,05 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>/g). Relação entre taxa de desgaste e tamanho de grão demonstrou ser secundária à interação entre alumina/vitrocêramico, e ao formato dos grãos, já que tanto as composições com tamanho de grão fino e grosseiro apresentaram baixas taxas de desgaste. Os resultados demonstraram que o vitrocêramico LZSA apresenta potencial para melhoria do comportamento de desgaste da alumina.

Palavras-chave: Compósito alumina-LZSA. Sinterização. Desgaste erosivo.



## ABSTRACT

In search for wear resistant materials, attention has been given to alumina ceramics, due several properties that allow their application in places with severe environmental conditions. High temperature and high time sintering practiced promote grain growth which generally affects material properties such as wear resistance. Introduction of a suitable second phase into alumina compositions which form during liquid phase at heating and crystallize at cooling, can contribute to optimization of sintering and improvement of properties. The higher densification leads to a greater mechanical strength and elastic modulus, which support good performance against wear stresses. In order to develop an alumina-glass ceramic composite of LZSA system that provides high resistance to erosion wear, have used alumina with different particle sizes. The percentage of glass-ceramic added ranged from 5 to 15%, according to experimental design. LZSA frit was previously milled and mixed with alumina in aqueous solution with 50% and then spray-dried. The samples were obtained by uniaxial pressing. Sintering temperature and time varied for each composition according to the particle size of the alumina and the percentage of glass-ceramic. Apparent density, linear shrinkage and porosity of the sintered specimens were determined. The phases formed and tensions generated between the glass ceramic and alumina were investigated by X-ray diffraction. Flexural strength, elastic modulus, fracture toughness, fracture energy, natural defect size and erosive wear rate were also measured. Determination of grain size and analysis of the interaction between alumina and glass ceramic were made with scanning electron microscope. Investigation of interaction were made in fractured surfaces. Compositions with 15 wt% of glass-ceramic showed the highest fracture toughness values, reaching  $4.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ , to the fine particle size alumina. However, the wear resistance rates have not improved according to this property. The addition of 5 wt% glass-ceramic produced bending strength 273 MPa and Young's modulus of 298 GPa. The erosive wear demonstrated dependent on the modulus of elasticity, which for its greatest value resulted for the lowest wear rate. The lower wear rates were obtained with the compositions  $A_{G5}$  ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ ),  $A_{F5}$  ( $2,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e  $A_{F15}$  ( $2,05 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ ). The relationship between wear rate and grain size is secondary to the influence that promotes the interaction between alumina / glass-ceramic and the grain size, since both the compositions of fine and coarse grain size showed lower wear rates. The results showed that the glass-ceramic





LZSA has potential for improving the wear resistance behavior of alumina.

Keywords: Alumina-LZSA Composite. Sintering. Erosivewear.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação do desgaste abrasivo .....  | 36 |
| Figura 2 - Simulação do desgaste erosivo .....   | 37 |
| Figura 3 - Mecanismo de desgaste: 1 Fadiga da fase intergranular; 2 Microtrincas no contorno de grão; 3 Indução de microtrincas no grão; 4 Desprendimento do grão; 5 Desprendimento de fragmentos de grão....                              | 38 |
| Figura 4 - Comportamento da taxa de erosão para materiais dúcteis e frágeis.....   | 39 |
| Figura 5 - Variação da taxa de erosão do aço com a variação do tamanho de partículas erodentes para diferentes velocidades de impacto .....  | 39 |
| Figura 6 – Taxa de desgaste da alumina versus tamanho de grão .....  | 44 |
| Figura 7 - Taxa de desgaste erosivo dependente do tamanho de grão de alumina pura policristalina .....   | 45 |
| Figura 8 - Estágios clássicos da sinterização com fase líquida envolvendo a mistura de pós que formam líquido no aquecimento .....   | 48 |
| Figura 9 - Fases associadas ao processo clássico de sinterização com fase líquida, gerando as principais mudanças microestruturais.....  | 49 |
| Figura 10 - Difratogramas do vidro LZS6A tratado termicamente por 10 min:(a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , C: cristobalita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ ..... | 54 |
| Figura 11 - Possível estado de tensões macroscópicas sobre as partículas de alumina .....  | 55 |
| Figura 12 - Composições a serem testadas.....  | 61 |
| Figura 13 - Fluxograma da metodologia utilizada para a realização deste trabalho.....  | 62 |
| Figura 14 - Esquema simplificado do ensaio de flexão em três pontos. 72  |    |
| Figura 15 - Representação esquemática das medidas dos corpos de prova para realização do módulo de elasticidade .....  | 73 |
| Figura 16 - Desenho esquemático representando os corpos de prova utilizados para determinação da tenacidade a fratura.....   | 74 |
| Figura 17 - Equipamento para ensaios de desgaste erosivo .....   | 77 |
| Figura 18 - Sistema do funil alimentador de partículas e disco dosador 77  |    |
| Figura 19 - Porta amostra e corpo de prova posicionado para realização do desgaste erosivo dentro do forno para ensaios .....  | 78 |
| Figura 20 - Difratograma de raios X do pó de vidro LZSA .....  | 82 |
| Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da frita moída por 19 h em moinho gira-jarros - primeira etapa de moagem.....   | 82 |
| Figura 22 - Distribuição do tamanho de partículas da frita moída por 29,8 h com paradas de 10 min em intervalos de 20 min em moinho de alta energia .....  | 84 |



|   |     |
|---|-----|
| Figura 23 - DSC do vidro precursor do vitrocerâmico LZSA .....  | 86  |
| Figura 24 - Difratograma de raios X do vidro LZSA tratado termicamente por 30 min a 630, 770, 800 e 970 °C. E: espodumênio-βss, D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ ..... | 86  |
| Figura 25 - Micrografias das composições $\text{A}_F5$ sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 4 h e (B) 8 h. ....  | 91  |
| Figura 26 - Micrografias das composições $\text{A}_G5$ sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 7 h e (B) 10 h. ....   | 92  |
| Figura 27 - Micrografias das amostras $\text{A}_F15$ sinterizadas a 1468 °C com patamar de (A) 1,5 h e (B) 3 h. ....  | 93  |
| Figura 28 - Micrografias das amostras $\text{A}_G15$ sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 40 min, (B) 2 h e (C) 3,5 h. ....  | 93  |
| Figura 29 - Micrografias das amostras $\text{A}_M10$ sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 3 h, (B) 6 h e (C) 9 h. ....   | 94  |
| Figura 30 - Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) das composições sinterizadas  | 96  |
| Figura 31 - RL (%) das composições .....  | 98  |
| Figura 32 – MRF das composições .....   | 99  |
| Figura 33 - Módulo de elasticidade (E) e porosidade das composições .....   | 100 |
| Figura 34 - Tenacidade à fratura das composições.....   | 101 |
| Figura 35 - Energia de fratura das composições.....   | 102 |
| Figura 36 - Rugosidade das composições .....  | 103 |
| Figura 37 - Tamanho de defeito natural das composições .....  | 103 |
| Figura 38 - Difratogramas das composições $\text{A}_F$ , $\text{A}_F5$ e $\text{A}_F15$ .....   | 104 |
| Figura 39 - Difração de raios X das composições $\text{A}_F$ , $\text{A}_G15$ e $\text{A}_F15$  | 106 |
| Figura 40 - Difratograma de raios X das amostras $\text{A}_F$ e $\text{A}_F15$ . E: espodumênio-βss, Q: $\text{SiO}_2$ , Z: $\text{ZrO}_2$ . ....   | 106 |
| Figura 41 - Micrografias das amostras fraturadas - alumina $\text{A}_M$ .....   | 107 |
| Figura 42- Micrografias das amostras fraturadas - alumina $\text{A}_F$ e $\text{A}_G$ ..  | 108 |
| Figura 43 - Micrografias alumina $\text{A}_M$ para avaliação do tamanho de grão – amostras atacadas com ácido e recobertas com ouro .....   | 109 |
| Figura 44 - Micrografias alumina $\text{A}_F$ e $\text{A}_G$ para avaliação do tamanho de grão – amostras atacadas com ácido e recobertas com ouro .....  | 110 |
| Figura 45 - Taxa de desgaste erosivo em função da adição de vitrocerâmico para aluminas com diferentes tamanhos de partícula ...  | 112 |
| Figura 46 - Taxa de desgaste x módulo de elasticidade das composições .....   | 115 |



## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1 - Propriedades da alumina para diferentes tamanhos de grão.   | 43  |
| Tabela 2 - Matérias-primas utilizadas para a obtenção da frita vitrocerâmica LZSA.....   | 57  |
| Tabela 3 – Óxidos constituintes e propriedades das aluminas de diferentes tamanhos de partículas.....  | 59  |
| Tabela 4 - Fatores e níveis que compõem o procedimento experimental .....  | 60  |
| Tabela 5 - Corridas experimentais com as combinações entre cada fator .....  | 60  |
| Tabela 6 – Dosagem e nomenclatura das composições a serem estudadas .....  | 64  |
| Tabela 7 - Parâmetros de controle da atomização .....  | 66  |
| Tabela 8 – Tratamento térmico efetuado para cada composição.....   | 69  |
| Tabela 9 - Composição química da frita LZSA.....   | 81  |
| Tabela 10 – Teste de moagem referente à etapa 2.....   | 83  |
| Tabela 11 - Distribuição de tamanho de partículas e área de superfície dos materiais utilizados .....  | 85  |
| Tabela 12 - Comportamento da frita LZSA durante a sinterização.....  | 85  |
| Tabela 13 - Características das composições enquanto suspensão.....  | 87  |
| Tabela 14 - Densidade a seco e desvio padrão das amostras prensadas  | 88  |
| Tabela 15 – Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) a queimado e desvio padrão das aluminas puras sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4, 7 e 10 h. ....          | 89  |
| Tabela 16 – Condições de tratamento térmico e propriedades medidas no estudo de sinterização das composições com vitrocerâmico.....                                | 90  |
| Tabela 17 - Densidade estimada ( $\text{g/cm}^3$ ), densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), densificação (%) e porosidade (%) das composições .....                | 97  |
| Tabela 18 - Valor do ângulo $2\theta$ obtido com DRX, distância interplanar e deformação sofrida por cada composição .....   | 105 |
| Tabela 19 – Valor médio dos tamanhos dos grãos medidos por MEV   | 111 |
| Tabela 20 - Taxa de desgaste erosivo das composições .....   | 112 |
| Tabela 21 - Propriedades mecânicas das composições estudadas .....   | 113 |
| Tabela 22 - Correlações entre as propriedades de maior influência sobre o desgaste erosivo. F – partícula de alumina fina. G – partícula de alumina grosseira..... | 114 |





## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>   | <b>33</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....  | 33        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                    | 33        |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                | <b>35</b> |
| 3.1 DESGASTE DE MATERIAIS CERÂMICOS .....                          | 35        |
| <b>3.1.1 Desgaste abrasivo .....</b>                               | <b>36</b> |
| <b>3.1.2 Desgaste erosivo.....</b>                                 | <b>36</b> |
| 3.2 ALUMINA COMO MATERIAL DE ENGENHARIA .....                      | 40        |
| 3.3 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA .....                            | 46        |
| 3.4 SISTEMA VITROCERÂMICO LZSA.....                                | 52        |
| <b>4 METODOLOGIA .....</b>   | <b>57</b> |
| 4.1 MATERIAIS .....  | 57        |
| 4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO .....                                 | 59        |
| 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                                | 61        |
| <b>4.3.1 Preparação e caracterização da frita.....</b>             | <b>62</b> |
| <b>4.3.2 Preparação das composições .....</b>                      | <b>64</b> |
| <b>4.3.3 Conformação.....</b>                                      | <b>67</b> |
| <b>4.3.4 Definição das condições de sinterização .....</b>         | <b>67</b> |
| <b>4.3.5 Obtenção dos corpos de prova para caracterização.....</b> | <b>69</b> |
| <b>4.3.6 Caracterização das amostras.....</b>                      | <b>69</b> |
| 4.3.6.1 Retração Linear .....                                      | 70        |
| 4.3.6.2 Densidade aparente a seco.....                             | 70        |
| 4.3.6.3 Densidade aparente das amostras sinterizadas .....         | 70        |
| 4.3.6.4 Densificação .....   | 71        |
| 4.3.6.5 Porosidade .....   | 72        |
| 4.3.6.6 Módulo de resistência à flexão .....                       | 72        |
| 4.3.6.7 Módulo de elasticidade.....                                | 73        |
| 4.3.6.8 Tenacidade à fratura e energia de fratura .....            | 74        |
| 4.3.6.10 Análise microestrutural .....                             | 76        |
| 4.3.6.11 Desgaste Erosivo .....                                    | 76        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                              | <b>81</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA .....                                  | 81        |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES .....                            | 87        |
| 5.2 CONFORMAÇÃO.....   | 88        |
| 5.3 DEFINIÇÃO DAS TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO.....                | 89        |
| 5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES APÓS A<br>SINTERIZAÇÃO.....    | 95        |



|  |            |
|--|------------|
| <b>5.4.1 Densidade a queimado, percentual de densificação e porosidade .....</b>   | <b>95</b>  |
| <b>5.4.2 Retração linear (RL) .....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>5.4.3 Módulo de resistência à flexão (MRF) e módulo de elasticidade (E) .....</b>   | <b>98</b>  |
| <b>5.4.4 Tenacidade à fratura (<math>K_{IC}</math>); Energia de fratura (<math>\gamma</math>) e tamanho de defeito natural (<math>a</math>).....</b> | <b>101</b> |
| <b>5.4.5 Avaliação das tensões existentes entre a alumina e o vitrocerâmico .....</b>  | <b>104</b> |
| <b>5.4.6 Fases cristalizadas pelo vitrocerâmico.....</b>   | <b>106</b> |
| <b>5.4.7 Análise microestrutural .....</b>   | <b>107</b> |
| <b>5.4.8 Desgaste Erosivo.....</b>   | <b>112</b> |
| <b>6 CONCLUSÃO .....</b>   | <b>117</b> |
| <b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>  | <b>119</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>121</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil está diante da descoberta da maior região petrolífera costeira de sua história, a camada pré-sal localizada em uma área de 200 quilômetros de largura e 800 quilômetros de extensão, que vai do Espírito Santo a Santa Catarina. O termo pré-sal refere-se a um conjunto de rochas sedimentares, onde o petróleo é formado, localizadas em águas ultra profundas depositadas antes da camada de sal que, por sua vez, em alguns locais, pode alcançar espessuras de até 2 mil metros. A importância econômica da extração desta fonte de energia primária está no fato de que a exploração desse petróleo poderá triplicar a produção nacional. Estima-se que em 2017 sejam produzidos 1 milhão de barris de petróleo por dia, tornando o Brasil o oitavo maior produtor de petróleo do planeta (PETROBRAS, 2013). Dados recentes informam que em 2018, 52% da produção nacional de óleo será proveniente do pré-sal (PETROBRAS, 2014).

Os investimentos na área do pré-sal ampliam-se cada vez mais e chegarão a US\$ 102 bilhões até 2018 (PETROBRAS, 2014). Segundo relatório divulgado pela Agência Nacional do Petróleo e Gás - ANP, em maio deste ano a produção no pré-sal aumentou 9,1% em relação ao mês anterior, totalizando 549,3 Mboe/d (mil barris de óleo equivalente por dia), sendo 448,2 Mbbl/d (mil barris por dia) de petróleo e 16,1 MMm<sup>3</sup>/d (milhões de metros cúbicos por dia) de gás natural oriundos de 33 poços (ANP, 2014).

A produção de petróleo em águas ultra profundas vem cercada de desafios tecnológicos que precisam ser vencidos, uma vez que o pré-sal está localizado a 7 mil metros abaixo no nível do mar. Um dos gargalos tecnológicos está nos materiais utilizados para o transporte do petróleo, desde a sua fonte até a plataforma. Os materiais precisam apresentar elevada resistência ao desgaste, pois juntamente com o petróleo encontram-se partículas sólidas que causam degradação por erosão no revestimento interno da tubulação.

Numerosos componentes industriais estão sujeitos ao desgaste erosivo e abrasivo. As válvulas da tubulação são pontos críticos, pois são locais onde ocorre o estrangulamento do duto, aumentando a velocidade do fluido, intensifica o desgaste nestas regiões. Devido à extensa lâmina d'água existente entre a superfície da água e o solo submerso, onde estão localizados os equipamentos de cabeça de poço e as válvulas da tubulação, o acesso do homem para realizar as atividades de manutenção é restrito, o que gera alto custo envolvido na substituição deste

componente da tubulação, já que é executada por robôs. Assim, é necessário que as válvulas apresentem vida útil longa, com baixa taxa de desgaste.

Neste contexto, os materiais cerâmicos destacam-se e têm sido utilizados para atender inúmeros requisitos de engenharia (MEDVEDOVSKI, 2001), tais como em locais com necessidade de elevada resistência ao desgaste, na produção de energia, e na indústria aeroespacial (ZHOU; BAHADUR, 1995; ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000). Estes requisitos são atendidos devido às características apresentadas por estes materiais, a citar, estabilidade química, dureza relativamente elevada (ZHOU; BAHADUR, 1995; ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001), menor densidade quando comparado aos metais (ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000), elevada resistência mecânica (ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001) e resistência a altas temperaturas (ZHOU; BAHADUR, 1995; ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001; ZHANG et al., 2008). Em comparação a outros materiais, as cerâmicas também são muito menos propensas a danos causados por ambientes corrosivos (ZHOU; BAHADUR, 1995). A forte ligação iônica interatômica deste óxido faz com que seja possível obter tais propriedades com a utilização deste material (PUCHY et al., 2013).

A alumina pode ser considerada um representante típico das cerâmicas de engenharia (MEDVEDOVSKI, 2001; CESARI et al., 2006; MEDVEDOVSKI, 2006; PUCHY et al., 2013). Suas propriedades são atraentes para aplicações estruturais (MEDVEDOVSKI, 2006), automotivas, aeroespaciais, biomédicas, aplicações balísticas (SILVA et al., 2014) e ferramentas de corte (KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006), em especial quando as condições ambientais são desfavoráveis.

Caracterizada como material refratário, a sinterização de alumina pura no estado sólido geralmente requer temperatura elevada, de modo que a diminuição da temperatura de sinterização sem causar deterioração das propriedades desse material é um importante objeto de pesquisa. Neste sentido, a sinterização com fase líquida da alumina é uma oportunidade potencial por dois fatores principais: a possível redução dessa temperatura e a obtenção de microestrutura com tamanho de grão final com dimensão similar ao tamanho de partícula da alumina utilizada, que favorece a obtenção de propriedades que melhoram a resistência ao desgaste de materiais cerâmicos.

Desta forma, a sinterização com fase líquida permite a obtenção de produto de alta densidade com menor gasto energético. Neste aspecto, mesmo este processo sendo termicamente mais eficiente, a fase vítrea residual formada no resfriamento é muito frágil e apresenta baixa tenacidade, o que pode prejudicar algumas propriedades do material, como a resistência ao desgaste. Entretanto, o uso de vitrocerâmico, que apresente elevada cristalinidade, poderia melhorar a tenacidade do material e as propriedades do produto final.

Assim, o uso de uma composição vítrea que permita ao sistema sinterizar com a formação de fase líquida viscosa para aumentar a densificação do material, mas que, por outro lado, seja adequadamente escolhida para cristalizar determinadas fases cristalinas no resfriamento para reduzir a fragilidade do material, poderia ser empregada para se melhorar a resistência ao desgaste de alumina. Para que haja aumento da resistência ao desgaste da alumina, o vitrocerâmico formado deve apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, de tal forma a gerar tensões residuais compressivas na interface com a alumina. Estas tensões fortaleceriam a estrutura, dificultando o arrancamento de grãos de alumina e aumentando a resistência ao desgaste do material.

A cristalização pode melhorar significativamente várias propriedades do vitrocerâmico quando comparados ao vitrocerâmico, como dureza, resistência à abrasão, tensão de ruptura, coeficiente de expansão térmica, constante dielétrica e estabilidade térmica (STRNAD, 1996 *apud* Montedo, 2005). Estas características dependem, basicamente, da natureza, do tamanho e da distribuição dos cristais formados e também da fase vítrea residual (NAVARRO, 1991).

Dentre os vários sistemas vitrocerâmicos conhecidos, destaca-se o sistema LZSA ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que cristaliza majoritariamente as fases cristalinas espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$  (solução sólida,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-10\text{SiO}_2$ ) e silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) (MONTEDO, 2005; MONTEDO et al., 2008; MONTEDO et al., 2012), permitindo a obtenção de materiais com baixo coeficiente de expansão térmica (entre  $51,4$  e  $52,8 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$ , na faixa de  $25-325^\circ\text{C}$ ) (MONTEDO et al., 2008). A elevada cristalinidade obtida (MONTEDO, 2005), devido à microestrutura de baixa porosidade e cristais da ordem de  $1 \mu\text{m}$ , confere a este sistema boa resistência ao desgaste e à flexão (MONTEDO; OLIVEIRA, 2011). Além disso, o vitrocerâmico LZSA atinge elevada densificação, acima de 95%, a temperaturas baixas, entre  $630$  e  $770^\circ\text{C}$  (MONTEDO et al. 2009; MONTEDO; FLORIANO; FILHO, 2011).

Portanto, o projeto de um compósito de alumina e uma composição de vitrocerâmico do sistema LZSA especialmente escolhido, que durante o aquecimento favoreça a sinterização da alumina e no resfriamento cristalice fases que criem tensões de compressão na interface com a alumina, poderia melhorar as propriedades mecânicas do material, especialmente a resistência ao desgaste erosivo.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um compósito alumina-vitrocerâmico do sistema LZSA que apresente elevada resistência ao desgaste erosivo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar composições de alumina e vitrocerâmico do sistema LZSA e obter corpos de prova de material compósito;
- Definir as condições de sinterização de cada composição para alcançar a altos valores de densificação com pequeno crescimento de grão;
- Caracterizar o material sinterizado e estabelecer as relações existentes entre desgaste, microestrutura, e propriedades associadas dos materiais à base de alumina, tais como dureza, tenacidade à fratura, resistência mecânica à flexão e porosidade;
- Comparar os dados obtidos com uma formulação padrão para verificar possíveis melhorias obtidas.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DESGASTE DE MATERIAIS CERÂMICOS

O desgaste de materiais cerâmicos é um assunto de grande importância industrial (MEDVEDOVSKI, 2001), pois leva à substituição frequente dos componentes (SAHIN; DURAK, 2007). O desgaste é um processo de degradação de um material quando em serviço e ocorre devido à perda progressiva de material a partir da superfície, por contato ou movimento relativo de um sólido em relação a outro sólido, líquido ou gás. A causa e os mecanismos que provocam o desgaste em materiais dependem das combinações das partes envolvidas e são abordadas de maneira mais complexa pelo sistema tribológico que envolve a superfície que sofre o desgaste, o agente de desgaste e o meio em que estão as partes envolvidas (HEJWOWSKI, 2009). Para determinados mecanismos, dureza e tenacidade à fratura são as propriedades mais importantes para fazer frente às solicitações que provocam o desgaste (BALL, 1986).

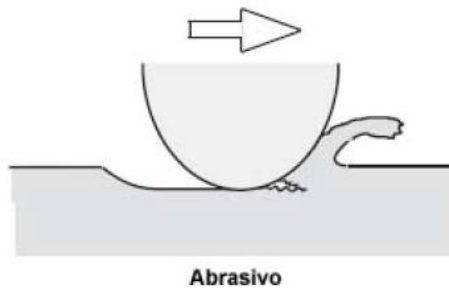
Para se desenvolver uma solução que elimine ou reduza o nível de desgaste de uma superfície, é necessário se ter o conhecimento dos mecanismos de desgaste que estão atuando. Segundo Marques (2006), a norma DIN 50302 informa que existem quatro mecanismos de desgaste: adesão, abrasão, erosão e reação triboquímica (corrosão-desgaste); esta norma cita ainda que, além desses mecanismos, existem outros tipos de desgaste tais como: desgaste por cavitação, fadiga de contato, *fretting scuffing*, que também são causas de deterioração de material. Para Ball (1986), o desgaste é dividido em três categorias: abrasivo, erosivo e adesivo. Na literatura técnica é comum encontrar diversos termos para definir os mesmos mecanismos de desgaste, o que pode causar certa confusão de entendimento dos modos de desgaste para a proposição de uma solução.

Neste trabalho serão abordados, para efeito de revisão bibliográfica, dois mecanismos de desgaste que são atuantes nas válvulas utilizadas na tubulação de extração do petróleo: desgaste por abrasão promovido pelo processo abre e fecha da válvula e desgaste por erosão, que é provocado pelo transporte do fluido que contém partículas sólidas, e é o de maior influência na degradação deste sistema.

### 3.1.1 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo ocorre a partir da retirada do material de uma superfície mediante o movimento de partículas duras, conforme é visto na figura 1. A taxa de desgaste depende do grau de penetração do abrasivo na superfície do material que está sofrendo abrasão. Um indicador qualitativo é que as partículas que causam o desgaste, usualmente têm cantos agudos para produzir um corte ou ação cisalhante no sólido que está sendo submetido ao desgaste.

Figura 1 - Representação do desgaste abrasivo



Fonte: BHUSHAN (2001 apudTedesco, 2010, p.19)

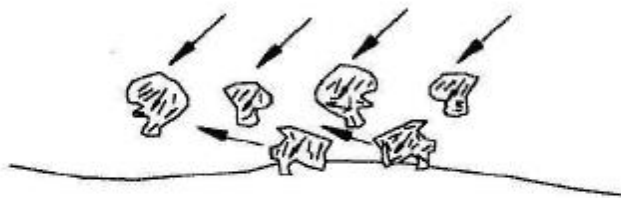
A superfície desgastada está sujeita a elevada carga, uma vez que se trata de pequena área, gerando fraturas das fases duras da superfície e deformação plástica na matriz. Afetam a taxa de desgaste as propriedades da superfície desgastada e as propriedades do abrasivo, bem como a natureza e a interação existente entre estes (DONG; JAHANMIR; HSU, 1991).

### 3.1.2 Desgaste erosivo

O desgaste erosivo é causado por um fluido transportando partículas sólidas, que por arraste, se choca com uma superfície. Segundo a norma ASTM G 40-92 erosão trata-se da perda progressiva de material de uma superfície sólida, devido à interação mecânica entre aquela superfície e um fluido, ou um fluido de componentes múltiplos ou partículas líquidas ou sólidas impactantes. É importante que ocorra a diferenciação clara dos mecanismos de desgaste por erosão e abrasão.

Segundo Novelli (2004), erosão refere-se a uma série de partículas sólidas golpeando uma superfície (figura 2), enquanto abrasão é o resultado do deslizamento de partículas abrasivas ao longo de uma superfície sob ação de uma força aplicada. A distinção fica mais clara se levarmos em conta que, em erosão, a força associada às partículas relaciona-se à diminuição de suas velocidades; quando do impacto, esta velocidade vai sendo reduzida ao longo de todo o contato com a superfície, enquanto que na abrasão a força aplicada é externa e aproximadamente constante durante o processo.

Figura 2 - Simulação do desgaste erosivo



Fonte: HUTCHING (1992 apud Novelli, 2004, p. 25)

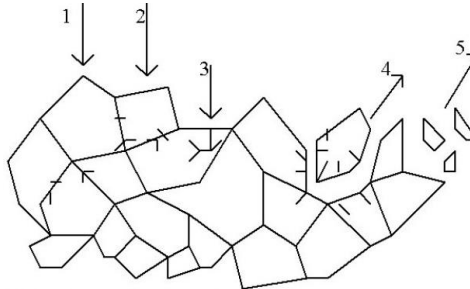
O desgaste erosivo em materiais pode ocasionar deformação plástica ou fratura frágil na sua superfície, devido à alta energia de impacto. A erosão de materiais dúcteis como metais e polímeros envolve geralmente o fluxo plástico, visto que alguns materiais mais frágeis podem desgastar predominantemente pelo fluxo ou pela fratura dependendo das condições de impacto (HOPPERT, 1989 apud Marques, 2006).

Já os materiais cerâmicos, que apresentam comportamento frágil, têm grande tendência à formação de trincas e microfissuras, fazendo com que a remoção do material erodido ocorra pela interligação de trincas, que divergem do ponto de choque da partícula com a superfície (BALL, 1986). Segundo Bergmann et al. (1994 apud Marques, 2006), o mecanismo de desgaste de materiais frágeis, para ângulos próximos a 90°, ocorre por fadiga da fase intergranular, seguida de microtrincas no contorno de grão, indução de microtrincas no grão e posterior desprendimento do grão e de fragmentos de grão conforme mostra a figura 3.

Existem variáveis de maior importância para que ocorra o desgaste erosivo, sendo estas: tamanho, natureza, massa da partícula,

tipo e velocidade do fluxo, e ângulo de impacto. A resistência à erosão de uma superfície ainda depende da estabilidade no meio, e de suas propriedades físicas e mecânicas (BALL, 1986).

Figura 3 - Mecanismo de desgaste: 1 Fadiga da fase intergranular; 2 Microtrincas no contorno de grão; 3 Indução de microtrincas no grão; 4 Desprendimento do grão; 5 Desprendimento de fragmentos de grão

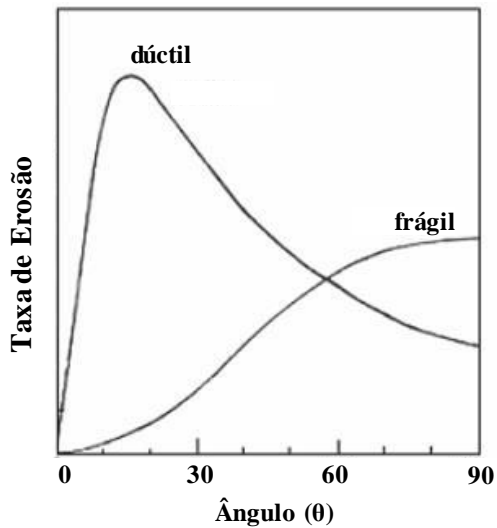


Fonte: BERGMANN et al. (1994 apud Marques, 2006, p. 34)

Finnie (1995) afirma que o desgaste resultante do movimento de um fluido sobre uma superfície depende de fatores operacionais, propriedades das partículas incidentes e propriedades do material erodido. Estas propriedades por sua vez são: tipo do material, morfologia, nível de tensões, dureza, rugosidade, tamanho de grão e porosidade.

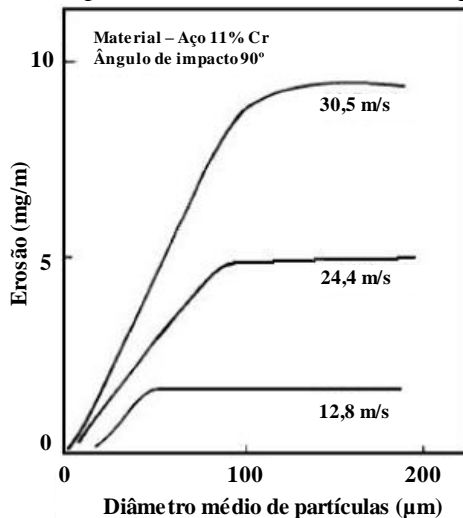
Segundo Sundararajan e Roy (1997), o ângulo de impacto é definido como o ângulo formado pela superfície do material alvo e trajetória seguida pelas partículas erodentes. A interferência do ângulo de impacto sobre os resultados da taxa de desgaste varia de acordo com a natureza do material alvo, conforme mostra a figura 4. Em materiais dúcteis, a máxima taxa de erosão ocorre entre os ângulos de 15 e 30°, enquanto que para materiais frágeis, objeto deste estudo, a taxa máxima de erosão se dá em ângulos de 90°; sendo assim, este foi o ângulo de trabalho utilizado. O tamanho de partícula do material erodente também é uma importante variável no estudo da erosão. Segundo Marques (2006), que cita o estudo efetuado por Goodwin et al. (1969), a taxa de erosão aumenta em função do aumento do tamanho de partícula. Esta relação se dá entre tamanhos de 50 a 100  $\mu\text{m}$ ; a utilização de partículas maiores que 100  $\mu\text{m}$  não interferem mais na taxa de erosão, conforme mostra a figura 5.

Figura 4 - Comportamento da taxa de erosão para materiais dúcteis e frágeis



Fonte: SUNDARARAJAN; ROY (1997, p. 341, tradução nossa)

Figura 5 - Variação da taxa de erosão do aço com a variação do tamanho de partículas erodentes para diferentes velocidades de impacto



Fonte: GOODWIN; SAGE; TILLY (1969apudMarques, 2006, p. 37)

Não sendo possível alterar os parâmetros operacionais e as características das partículas incidentes sobre a superfície, para a extração de petróleo, este trabalho utiliza-se da melhoria das propriedades referentes à superfície que sofre a erosão, utilizando como matéria-prima para o desenvolvimento do revestimento interno da válvula a alumina, com tamanho de partícula controlado, por meio de sinterização com fase líquida.

Os mecanismos de erosão das composições tratadas neste estudo não serão abordados, mediante as variáveis envolvidas no estudo, sendo necessário mais tempo para abordar esses fatores.

### 3.2 ALUMINA COMO MATERIAL DE ENGENHARIA

A correta seleção de materiais resistentes ao desgaste vem a aumentar a vida útil de um equipamento e reduzir consideravelmente os custos de manutenção (MEDVEDOVSKI, 2001; SAHIN; DURAK, 2007; HEJWOWSKI, 2009). A alumina surge então como o material mais comumente utilizado em aplicações que requerem resistência ao desgaste (ESPOSITO; TUCCI, 1997; LATELLA; O'CONNOR, 1999; MEDVEDOVSKI, 2001; MEDVEDOVSKI, 2006; BAUDÍN; TRICOTEAUX; JOIRE, 2014), tornando esse material particularmente importante por apresentar ampla faixa de aplicações (ĆURKOVIĆ; KUMIĆ; GRILEC, 2011), inércia química (BAUDÍN; TRICOTEAUX; JOIRE, 2014), considerável tenacidade à fratura, custo relativamente baixo (DOĞAN; HAWK, 1999; MEDVEDOVSKI, 2001; MEDVEDOVSKI, 2006; PUCHY et al, 2013), alta dureza (ZHOU; BAHADUR, 1995; DOĞAN; HAWK, 1999; ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001; ĆURKOVIĆ; KUMIĆ; GRILEC, 2011; BAUDÍN; TRICOTEAUX; JOIRE, 2014), podendo ser considerada a maior dentre os óxidos industrialmente utilizados (MARQUES, 2006) alta resistência à erosão (ZHOU; BAHADUR, 1995; LATELLA; O'CONNOR, 1999; ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000; MEDVEDOVSKI, 2001; ĆURKOVIĆ; KUMIĆ; GRILEC, 2011), bom comportamento em altas temperaturas (ZHOU; BAHADUR, 1995; MEDVEDOVSKI, 2001; KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006; ĆURKOVIĆ; GRILEC; KUMIĆ, 2011; PARK et al., 2013), elevada resistência elétrica e alta disponibilidade (KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006).

O processo de obtenção da alumina para produção em larga escala é conhecido como Processo Bayer (HIND; BHARGAVA;



GROCOTT, 1999; PARK et al., 2013), que consiste na sua extração a partir da bauxita. A alumina é dissolvida em hidróxido de sódio formando uma solução de aluminato de sódio, onde deste são posteriormente separados o óxido de ferro e sílica, originando ainda um rejeito chamado lama vermelha. A alumina é precipitada a partir do aluminato de sódio e calcinada para várias graduações de alumina (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999; PARK et al., 2013). Existe uma grande variedade de aluminas comerciais que podem apresentar entre 85% e 99,999% de  $Al_2O_3$ . Além disso, essa classe de materiais pode ser encontrada com diferentes densidades e características microestruturais variadas, como tamanho de grão. O comportamento da alumina em relação ao desgaste pode ser afetado por todas essas variáveis (DOĞAN; HAWK, 1999).

As aluminas de alta pureza utilizadas na indústria cerâmica e derivadas do processo Bayer são classificadas como: alumina tabular (calcinada a cerca de 2000 °C), alumina fundida (obtida por fusão elétrica da alumina calcinada) e alumina especialmente calcinada (alto grau de pureza, para aplicações eletrônicas e de engenharia). Devido a uma forte ligação entre os íons  $Al^+$  e  $O^-$ , já que apresenta elevada entalpia de formação (-400 kcal/mol), a alumina tem uma estabilidade química muito próxima do seu ponto de fusão (2050 °C), maior dureza dentre os óxidos industrialmente utilizados e alta resistência mecânica. A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) em temperatura ambiente varia de 3,85 a 3,95  $MPa \cdot m^{0,5}$ , considerando uma alumina sinterizada com uma densidade relativa de 95% e tamanho de grão de 2  $\mu m$ . Em relação às propriedades químicas, a alumina é bastante estável e tem uma alta resistência à corrosão. Esse material é insolúvel em água e muito pouco solúvel em ácidos fortes e soluções alcalinas (MARQUES, 2006).

A escolha de uma matéria-prima para o desenvolvimento de um produto depende de alguns fatores relevantes, como a economicidade, durabilidade e disponibilidade. Um dos motivos essenciais pela vasta utilização da alumina seria a grande disponibilidade deste óxido em reservas naturais, inclusive no Brasil, garantindo seu fornecimento a longo prazo (SOUZA, 2011). A alumina representa cerca de 80% do mercado mundial das cerâmicas usadas para aplicações especiais. Vários foram os fatores que possibilitaram o seu desenvolvimento, como o custo relativamente baixo e propriedades de engenharia que permitiram ampla utilização em aplicações que requerem alta resistência ao desgaste erosivo e abrasivo. Estas características fizeram da alumina um

material com vantagens econômicas que permitiu grande aceitação na indústria (KRELL; BLANK, 1996).

Um elevado número de publicações têm apresentado resultados referentes à influência da microestrutura sobre o desgaste de cerâmica de alumina, sendo grande parte focada no papel do tamanho de grão (CHO et al., 1989; MUKHOPADHYAY; MAI, 1993; MARTINEZ; DAVIDGE; RILEY, 1994; DAVIDGE; RILEY, 1995; GALUSEK; TWIGG; RILEY, 1999; KRELL et al., 2003; ROY et al., 2007; HSU et al., 2008). O tamanho de grão já é considerado como o principal fator na determinação da resistência ao desgaste (CHO et al., 1989; GALUSEK; TWIGG; RILEY, 1999; HSU et al., 2008). De maneira geral, sabe-se que um tamanho de grão reduzido e uma estreita faixa de distribuição granulométrica muitas vezes promovem a melhoria da resistência ao desgaste da alumina (CHO et al., 1989; MUKHOPADHYAY; MAI, 1993). Relações semelhantes entre as taxas de desgaste e tamanho de grãos são observados em trabalhos que tratam sobre variados modos de desgaste, como erosivo, abrasivo, corte e moagem (MARTINEZ; DAVIDGE; RILEY, 1994).

Comparando materiais de mesma composição, nota-se melhorias naquela que apresenta granulação mais fina. Percebe-se que a transição do "desgaste moderado" para o "desgaste grave" acontece quanto mais rápida ocorrer a microfissura, à medida que há um aumento do tamanho de grão; logo, essas cerâmicas são utilizadas em aplicações práticas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas (HSU et al., 2008), elétricas (HSU et al., 2008) e ópticas (HSU et al., 2008; APRTZ; BRUGGEN, 2003).

O refinamento de grão é a provável causa do retardo no tempo de transição de desgaste, resultando na melhoria da resistência ao desgaste da cerâmica. Abaixo de um determinado tamanho de grão – nanocerâmicas, efeitos da plasticidade sobre o tamanho tendem a se tornar importantes, resultando em maiores valores de dureza (GLEITER, 2000). Assim, a combinação de maior dureza e escala nanométrica de falhas na fronteira de grão podem resultar em melhorias na resistência ao desgaste de nanocerâmicas. A resistência mecânica, as propriedades dielétricas e a transparência são fortemente afetadas pela microestrutura da cerâmica de alumina, tais como porosidade e tamanho e distribuição dos grãos (HSU et al., 2008).

Ao se obter microestrutura controlada para se chegar às cerâmicas densas e de grão fino, é possível melhorar as propriedades da alumina para diversas aplicações. A resistência mecânica da alumina

pode ser melhorada diminuindo-se a dimensão dos grãos, com porosidade residual inferior a 0,05% (KRELL et al., 2003). Cerâmica estrutural de grãos grosseiros apresenta maior desgaste erosivo do que grãos finos (ZHANG; CHENG; LATHABAI, 2000). O estudo de desgaste erosivo de aluminas sinterizadas por fase líquida mostra que a taxa de erosão parece ser controlada por uma combinação de fatores, alguns dos quais podem estar relacionados com tamanho de grão (GALUSEK; TWIGG; RILEY, 1999).

Com a crescente disponibilidade de pós comerciais de tamanho nanométrico de alumina, materiais com tamanho de grão submicrométrico têm sido fabricados com sucesso (HSU et al., 2008), gerando produtos de alta resistência ao desgaste (KRELL, 1996), alta dureza (KRELL; BLANK, 1995; KRELL; BLANK, 1996), elevada resistência a corrosão (KRELL; BLANK, 1996) e, de maneira geral, com alta tenacidade. Estas propriedades favoráveis tornam a alumina de fina granulação um material atraente para aplicações onde seja exigida alta resistência à aplicação de carga e desgaste, como bombas, selos, bicos de alta precisão e implantes biomédicos (ROY et al., 2007). Contudo, investigações sobre a sinterização de cerâmicas nanocristalinas têm incidido sobre o problema de se alcançar elevadas densidades sem crescimento excessivo dos grãos (HSU et al., 2008).

Segundo Roy et al. (2007), avaliando-se as propriedades da alumina com diferentes tamanhos de grão, a densidade aumenta para tamanho de grão fino (menor que 0,5  $\mu\text{m}$ ), bem como a dureza do material (ROY et al., 2007), conforme é visto na tabela 1.

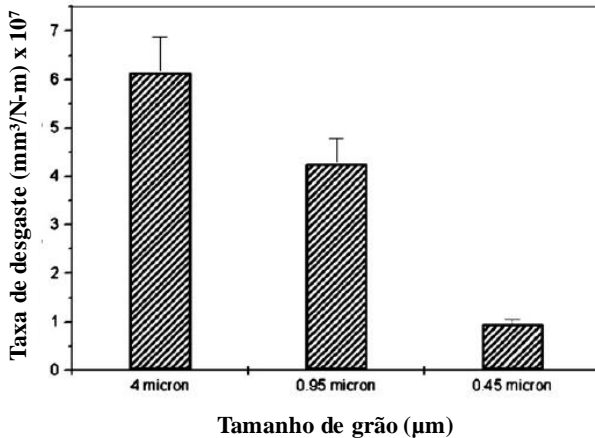
Tabela 1 - Propriedades da alumina para diferentes tamanhos de grão

| <i>Tamanho de grão</i>  | <i>4 <math>\mu\text{m}</math></i> | <i>0,95 <math>\mu\text{m}</math></i> | <i>0,45 <math>\mu\text{m}</math></i> |
|---|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</i>                        | 3,94                              | 3,92                                 | 3,96                                 |
| <i>Dureza Vickers (GPa)</i>   | 17,5                              | 20,56                                | 23,77                                |
| <i>Tenacidade a indentação (<math>\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}</math>)</i> | 3,21                              | 3,25                                 | 3,28                                 |

Fonte: ROY et al. (2007)

Neste mesmo estudo, Roy et al. (2007), apresenta o comportamento da alumina com diferentes tamanhos de grão em relação ao desgaste pode ser visto na figura 6, onde a taxa de desgaste diminui com a diminuição do tamanho de grão da alumina.

Figura 6 – Taxa de desgaste da alumina versus tamanho de grão



Fonte: ROY et al. (2007, p. 4739, tradução nossa)

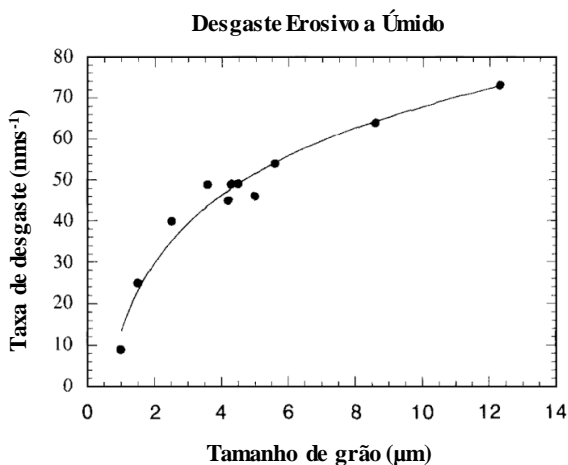
As micrografias das amostras desgastadas mostraram que a compactação de detritos de desgaste em superfícies de deslizamento que ocorre na alumina submicrométrica, pode, em partes, favorecer o resultado demonstrado no gráfico da figura 6 (ROY et al., 2007).

O efeito da composição e da microestrutura em relação ao desgaste abrasivo de uma série de cerâmicas de alumina com pureza de 85 a 99,997% indicou que, para melhorar a resistência ao desgaste, o tamanho de grão de alumina deve ser pequeno, independentemente do teor de alumina (DOĞAN; HAWK, 1999). Ao utilizar alumina dopada com zircônio e terras raras, Maiti e Sil (2001) obtiveram os menores valores de desgaste apenas nas condições de sinterização em que o tamanho de grão foi mantido abaixo de 0,5 µm, com densidade relativa acima de 97%.

Davidge e Riley (1995) demonstraram a forte dependência do tamanho de grão sobre a taxa de desgaste da alumina - figura 7. Percebe-se que a taxa de desgaste aumenta com o aumento do tamanho de grão.

Entretanto, há certa controvérsia. Foi observado que o aumento do tamanho de grão conduz a um aumento da resistência ao desgaste (TERHECI, 1997; XIONG et al., 1997). Sugere-se que o efeito do tamanho de grão sobre o comportamento de desgaste da alumina seja fortemente influenciado pela geometria de contato.

Figura 7 - Taxa de desgaste erosivo dependente do tamanho de grão de alumina pura policristalina



Fonte: DAVIDGE; RILEY (1995, p. 45, tradução nossa)

O aumento da resistência ao desgaste também pode ser obtido quando grandes grãos alongados são introduzidos como reforço na microestrutura (TERHECI, 1997), o que resulta em uma melhora da tenacidade à fratura do compósito (BECHER, 1991; WU et al. 2003). Melhorias no comportamento do desgaste tanto erosivo quanto abrasivo são perceptíveis com a utilização de partículas chamadas de reativas (menores que 1 μm), mas essa melhoria não pode ser atribuída apenas ao tamanho de grão, tornando-se necessário avaliar o papel das fases intergranulares (AJAYI; LUDEMA, 1988; DOĞAN; HAWK, 1995; GOSWAMI et al., 2000).

Sabe-se também que com tamanhos de grão muito pequenos (<100 nm) certas propriedades mecânicas são prejudicadas (YIP, 1998), ou não são melhoradas (KRELL, 1998), por causa da influência do aumento do número de fronteiras de grão sobre a deformação sofrida pelo material.

No estudo realizado por Goswamiet al.(2000), em que a alumina foi sinterizada com fase líquida, não houve diferenças significativas entre a resistência ao desgaste entre os pós de granulometria média e grosseira. Um teste estatístico (teste Z) com os dados de resistência à abrasão realizado entre os pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grossos (70-100 μm) e médios (3,6-7,0 μm) mostra que a diferença na resistência ao desgaste não é

significativa. O resultado sugere que a variedade de pós grosseiros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser usado em locais comuns e a variedade de tamanho médio pode ser utilizado como um material resistente ao desgaste para aplicações comerciais, como moagem úmido.

A partir dos fatores apresentados, têm-se definido para este estudo a alumina como o material cerâmico que, levando em consideração questões econômicas e seu alto desempenho em aplicações de engenharia, fornece, através de um tratamento térmico adequado, as melhores propriedades, a fim de se obter um produto com elevada resistência ao desgaste.

O controle microestrutural de cerâmicas de alumina pode ser efetuado a partir dos materiais utilizados e através do processo de sinterização. Sendo a alumina um material refratário, é necessário que a sinterização ocorra em altas temperaturas e longos períodos de tempo, para que sejam alcançados os melhores valores de densificação, entretanto esta situação colabora para o crescimento dos grãos, que, conforme visto, tem importância fundamental sobre as propriedades de desgaste da cerâmica de alumina. Uma alternativa a esta questão é a sinterização com fase líquida, que gera materiais densos, com temperaturas e patamares de sinterização que podem ser menores comparados àqueles onde a sinterização ocorre em estado sólido. A utilização da sinterização com fase líquida torna-se especialmente importante, pois a utilização de aditivos durante este processo permite a formação de fase líquida ou fases secundárias que controlam fenômenos de crescimento dos grãos.

### 3.3 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

A sinterização é um processo que ocorre a altas temperaturas e gera densificação do material a partir da redução da área superficial e volume. A força motriz deste processo é a redução da energia livre do sistema. As propriedades dos materiais cerâmicos são completamente modificados na etapa de sinterização. Após a conformação e secagem, o material cerâmico é sinterizado em temperaturas variadas que dependem das características do material e das propriedades finais desejadas. Um fator de grande relevância no comportamento do desgaste do material cerâmico diz respeito ao mecanismo de sinterização utilizado, mediante as alterações microestruturais causadas. Nesse sentido a sinterização com fase líquida tem se difundido, por apresentar aos materiais

propriedades favoráveis em situações ambientais graves (LATELLA;O'CONNOR, 1999).

A sinterização com fase líquida é uma técnica de fabricação de materiais duros utilizados em aplicações de alto desempenho. O produto gerado é um composto de uma fase dura presente em uma matriz vítrea, gerando uma combinação sinérgica de propriedades (GERMAN, 1988).

Este processo de sinterização utiliza aditivos que formam fase líquida e favorecem a formação dos produtos de reação, que são obtidos a temperaturas consideravelmente mais baixas (LATELLA;O'CONNOR, 1999) do que na sinterização em estado sólido. Os parâmetros cinéticos conhecidos na formação dos produtos de reação permitem que o transporte de massa possa ser controlado pelo processo de solução-precipitação, bem como por distribuição das fases dentro das amostras sinterizadas (KOSTIĆ;BOŠKOVIĆ; KISS, 1993).

É conhecido que a sinterização com fase líquida pode ser dividida em três estágios (LENEL, 1948 apud GERMAN, 1985; CANNON; LENEL, 1953 apud GERMAN;KINGERY, 1958; NAIDICH; LAVRINENKO, 1970 apud GERMAN;FAROOQ; KIPPHUT, 1988), que podem ser vistos nas figuras 8 e 9, chamados de I – rearranjo das partículas; II – solução-precipitação; III – estado sólido.

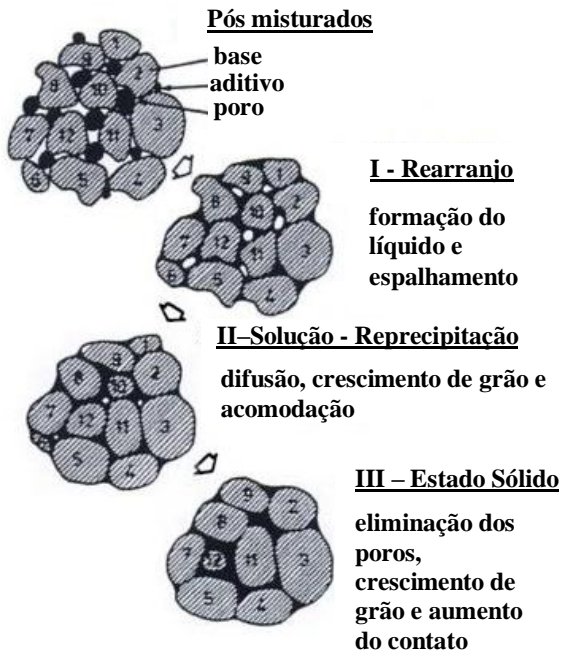
A mistura de pós é aquecida à temperatura em que ocorre formação de fase líquida, que gera rápida densificação devido à molhabilidade do líquido na partícula sólida. Com a minimização da energia superficial, a porosidade é reduzida. A densificação obtida no rearranjo depende da quantidade do líquido, que se suficiente pode alcançar completa densificação, do tamanho das partículas e da solubilidade do sólido no líquido.

O início do rearranjo é geralmente favorecido utilizando-se partículas finas. Entretanto, a alta densidade a verde pode prejudicar o rearranjo, pois o contato das partículas resultante da compactação formam ligações de estado sólido durante o aquecimento, evitando reorganização (GERMAN, 1985; GERMAN; FAROOQ; KIPPHUT, 1988).

Sendo a densificação por rearranjo lenta, efeitos de solubilidade e difusividade se tornam dominantes, que induz ao segundo estágio chamado de solução-reprecipitação. A solubilidade de uma partícula sólida em um líquido aumenta com a diminuição do tamanho de partícula; já a diferença na solubilidade gera um gradiente de concentração no líquido. O material então é transportado de grãos menores para grãos maiores por difusão. Como resultado, há

ocrescimento progressivo dos grãos maiores, diminuindo a quantidade dos grãos, o que gera espaçamento maior entre os mesmos. Esta etapa contribui tanto para o crescimento dos grãos quanto para a densificação. A difusão altera o formato dos grãos, que permite empacotamento mais estreito e conduz à eliminação do poro.

Figura 8- Estágios clássicos da sinterização com fase líquida envolvendo a mistura de pós que formamlíquido no aquecimento



Fonte: GERMAN; FAROOQ; KIPPHUT (1988, p. 216, tradução nossa)

Na etapa de solução-reprecipitação, a quantidade de líquido afeta a solução de reprecipitação em termos da distância de difusão e forma de acomodação do grão, que resultam na eliminação da porosidade e na alta energia superficial associada aos poros. Se a fase líquida não dissolver quantidades substanciais de partículas sólidas, o rearranjo cessa quando as partículas formarem uma consistente malha (GERMAN, 1985; GERMAN; FAROOQ; KIPPHUT 1988).

A última etapa da sinterização com fase líquida trata de como o estado sólido controla a sinterização. Nesta etapa a densificação é



reduzida por causa da estrutura ou corpo sólido já formado. Os processos que ocorrem nesta etapa também estão presentes ao longo de todo o ciclo de sinterização com fase líquida; no entanto, devido à natureza lenta, a sinterização no estado sólido não é significativa até o final do ciclo de sinterização. O rearranjo é inibido pela rígida estrutura, embora o aumento do tamanho dos grãos continue por difusão. Os poros residuais ampliam caso haja gás aprisionado, o que gera um corpo compacto inchado. Durante o crescimento do poro, a pressão no seu interior diminui. Além dessas mudanças nos poros, o contato entre os grãos permite a sinterização no estado sólido. Em geral, as propriedades de materiais processados por sinterização com fase líquida são degradadas pela fase final da sinterização prolongada. Assim, são preferidos tempos de sinterização curtos na prática.

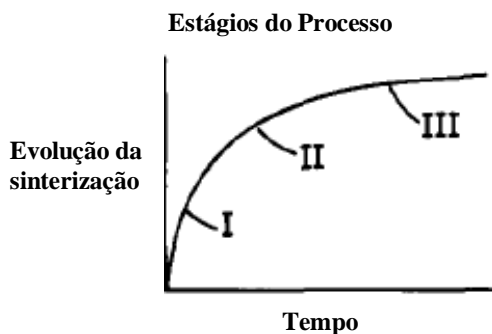
De maneira geral em termos de mudanças microestruturais, estes três estágios podem ser vistos na figura 9 e geram as seguintes alterações:

I – rearranjo: fluxo do material fundido, rápida densificação e partículas em deslizamento;

II – solução-reprecipitação: densificação controlada por difusão, forma de acomodação, crescimento dos grãos e formação de *necks*;

III – estado sólido: estrutura rígida, crescimento dos *necks*, crescimento dos grãos, coalescência, engrossamento dos poros.

Figura 9 - Fases associadas ao processo clássico de sinterização com fase líquida, gerando as principais mudanças microestruturais



Fonte: GERMAN; FAROOQ; KIPPHUT (1988, p. 216, tradução nossa)

Algumas vantagens podem ser listadas neste processo de sinterização, tais como: alta taxa de sinterização, mais elevados graus de densificação podem ser obtidos já que o rearranjo de partículas torna-se mais fácil, e o transporte de massa por difusão ocorre a temperaturas mais baixas (GERMAN, 1988; KOSTIĆ; BOŠKOVIĆ; KISS, 1993). Durante a sinterização com fase líquida, mudanças na quantidade e viscosidade do líquido ocorrem em função do tempo, pois a composição química muda. Em alguns casos, a alumina é inicialmente dissolvida no líquido, contribuindo para o transporte de massa e melhorando a densificação. Aumentando a concentração de  $Al_2O_3$  no líquido, mesmo no caso quando novas fases não são formadas, gera mudança na viscosidade de fusão.

Devido às reações químicas que ocorrem durante a sinterização, fases cristalinas secundárias aparecem como produtos de reação, provocando uma diminuição na quantidade de fase líquida. Além disso, a composição inicial da fase líquida muda, fazendo com que a viscosidade seja alterada. O produto da reação aparentemente poderia retardar a densificação, independente da diminuição da quantidade de fase líquida que poderia influenciar da mesma maneira (KOSTIĆ BOŠKOVIĆ; KISS, 1993).

Uma ampla variedade de aluminas sinterizadas por fase líquida (LPS) é utilizada como material resistente ao desgaste em dutos de transporte de materiais e como componentes para movimentos mecânicos. A produção dos materiais para estas aplicações envolve um controle da composição química - teor de  $Al_2O_3$ , porcentagem de aditivos de sinterização e nível de impurezas - parâmetros de processamento e, finalmente, a microestrutura. O conteúdo de  $Al_2O_3$  em materiais sinterizados por fase líquida normalmente varia de 88-97% em peso, enquanto o conteúdo do vidro varia de 15-30% em peso (GOSWAMI et al., 2000). É também relatado que as aluminas sinterizadas por fase líquida podem apresentar até 15 % em peso de aditivos (LATELLA; O'CONNOR, 1999).

Em relação às tensões, a diferença entre a variação do coeficiente de expansão térmica do vidro e dos grãos de  $Al_2O_3$  podem ter um papel importante em relação à resistência ao desgaste dos materiais sinterizados por fase líquida. Se o coeficiente de expansão térmica da fronteira do grão e do vidro gera tensões compressivas nas fronteiras de grão, então pode-se esperar que o material seja mais forte em um ambiente de desgaste (GOSWAMI et al., 2000; ŠVANČÁREK et al., 2011). Quando o vidro apresenta coeficiente de expansão térmica maior

do que o da alumina, pode-se gerar tensões de tração resultando em um limite de grão mais fraco, que pode desfavorecer o desgaste. Esse fenômeno é observado com a utilização de vidros a base de CaO, BaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O. A substituição destes vidros por MgO pode evitar a obtenção de limites de grãos fracos (GOSWAMI et al., 2000).

As fases cristalinas podem também ter expansão térmica desigual. Assim, o processo de cristalização na região do contorno de grão pode ainda introduzir tensões locais na fase da fronteira; a magnitude deve depender da extensão e da incompatibilidade da expansão térmica. O produto da fase líquida permanece na forma de tensões residuais que variam localmente, dependendo das características microestruturais. As tensões residuais de superfície podem ocorrer de forma independente ou em conjunto durante o resfriamento após a sinterização, alterando a força de ligação dos grãos e, portanto, pode afetar a taxa de desgaste nos materiais sinterizados por fase líquida. Estas tensões podem ser absorvidas por (i) fluxo viscoso da fase vítrea, a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, (ii) deformação plástica/elástica dentro das fases e no limite de grão e (iii) microfissuras (GOSWAMI et al., 2000).

É importante destacar que além da fase vítrea na região de fronteira de grão, pode haver diferentes fases cristalinas precipitadas a partir da fase líquida durante o resfriamento (GOSWAMI et al., 2000), que poderão interferir de maneira aleatória no processo de desgaste, bem como interferir no crescimento do grão (GOSWAMI; DAS, 2000).

Elementos como silicatos alcalinos terrosos são comumente usados como aditivos ou auxiliares de sinterização, tornando esse processo mais rápido mediante a formação de fase líquida reativa (SONG; COBLE, 1990). A resistência à moagem/trituração de uma alumina sinterizada por fase líquida pode ser maior do que de uma alumina de alta pureza (MARSHALL; LAWN; COOK, 1987). O uso de aditivos silicatos melhora significativamente a resistência ao desgaste de alumina, sendo isto percebido também a nível industrial (ŠVANČÁREK et al., 2011).

Há algumas desvantagens com a sinterização com fase líquida. Um problema comum é a distorção da forma que ocorre quando muita fase líquida é formada durante a sinterização. Adicionalmente, os parâmetros que controlam a microestrutura do sinterizado também controlam as propriedades finais. A separação destes efeitos é algumas vezes dificultada. Além disso, no compacto inicial há pelo menos três fases: vapor, líquido e sólido. Assim, várias interfaces e energias são

associadas com tal estrutura. A complexa solubilidade, viscosidade, energia superficial e difusividade tem como efeito o impedimento do pleno tratamento analítico da sinterização com fase líquida.

Usualmente, os vidros mais utilizados para formação de fase líquida contêm sílica amorfa em sua constituição. Segundo Wu et al. (2003) a presença de fase amorfa rica em sílica em composições de alumina diminui a resistência ao desgaste do material. Além disso, é conhecido que sistemas vítreos são frágeis e apresentam menor tenacidade a fratura, o que em situações de impacto causam ruptura do material, resultando em uma maior taxa de desgaste.

Para evitar este comportamento, a utilização de um vitrocerâmico que favoreça a sinterização no aquecimento e, durante o resfriamento, forme fases estáveis, como o sistema LZSA, pode ser uma alternativa para obter alta densificação da alumina e elevada cristalização do vidro, isentando o material da presença de fase amorfa e minimizando o crescimento dos grãos de alumina, a fim de se obter maior resistência ao desgaste.

A criação de uma fase cristalina secundária melhora as propriedades da cerâmica de alumina (MAGNANIA E BRILLANTE, 2005; MEDVEDOVSKI, 2006; ZHANG ET AL., 2008), podendo aumentar a tenacidade à fratura, o que fornece melhoria da resistência ao desgaste. Os compósitos de alumina têm sido estudados a fim de melhorar a resistência ao desgaste desses materiais (BAUDÍN; TRICOTEAUX; JOIRE, 2014).

### 3.4 SISTEMA VITROCERÂMICO LZSA

Melhorias consideráveis no comportamento mecânico, térmico e químico de compósitos de matriz cerâmica vêm sendo obtidas a partir da incorporação de partículas de reforço nestes materiais (BANERJEE; MANA, 2013). Os materiais compósitos oferecem a possibilidade de combinar as propriedades de cada fase constituinte a fim de obter materiais com propriedades adequadas, intermediárias para aplicações específicas, que são melhores do que a utilização de apenas um dos componentes (BERTAN, 2013). Como exemplo, tem-se a utilização de vitrocerâmicos, formando compósitos cerâmicos, para melhoria das propriedades de desgaste de materiais para uso odontológico (HÖLAND et al., 2007; PARK; OZTURK, 2007; PARK et al. 2010). Nos últimos 60 anos, os vitrocerâmicos têm sido vastamente estudados, pois apresentam

diversas aplicações devidas às suas excelentes propriedades (MONTEDO; RONSANI; OLIVEIRA, 2012).

O principal fenômeno envolvido no desenvolvimento de vitrocerâmicos é o princípio da cristalização controlada de vidros (HOLANDA; BEALL, 2002). Cristalização é conhecida como o fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável, ao ultrapassar a temperatura de *liquidus*, devido à redução de sua energia. Para Partridge (1987 apud MONTEDO, 2005), é possível gerar espécies cristalinas estáveis a partir de substâncias vítreas que contenham energia livre, por ainda não terem alcançado seu estado de equilíbrio termodinâmico. Nesse caso a cristalização é chamada de devitrificação.

A cristalização controlada de vidros é um dos principais pré-requisitos para o desenvolvimento de vitrocerâmicos. Os mais conhecidos são obtidos a partir de peças monolíticas de vidro, podendo ser citados como exemplos: placas de fogões para cozinhas, utensílios domésticos, espelhos de telescópios, materiais odontológicos, entre outros (HOLLAND e BEALL, 2002).

A partir de um tratamento térmico adequado, o vidro sofre cristalização, onde os átomos são ordenados em estruturas cristalinas, ou seja, organizadas. Os cristais presentes na sua estrutura melhoram as propriedades do cristal em relação ao vidro e até mesmo em relação a outros materiais, por exemplo, aumento da dureza, maior resistência à abrasão, menor coeficiente de expansão térmica, maior tensão de ruptura, maior constante dielétrica, maior estabilidade térmica e melhor tenacidade.

Algumas propriedades características dos vitrocerâmicos são: alta tenacidade; altas resistências à flexão, à abrasão e ao risco, ampla faixa de coeficientes de expansão térmica (CET), podendo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico; alta resistência química (dependendo da composição química) (STRNAD, 1986 apud Montedo, 2005).

Conforme o objetivo geral deste trabalho já descrito, o vitrocerâmico a ser utilizado nesta pesquisa é do sistema LZSA ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que tem sido amplamente estudado (GOMES et al., 2008; MONTEDO et al., 2008; MONTEDO et al., 2009; MONTEDO; OLIVEIRA, 2011; MONTEDO, FLORIANO; FILHO, 2011; MONTEDO et al., 2012) e apresenta-se como um material potencial mediante a uma série de características. O sistema LZSA é uma derivação do sistema LZS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ ) e foi desenvolvido com o

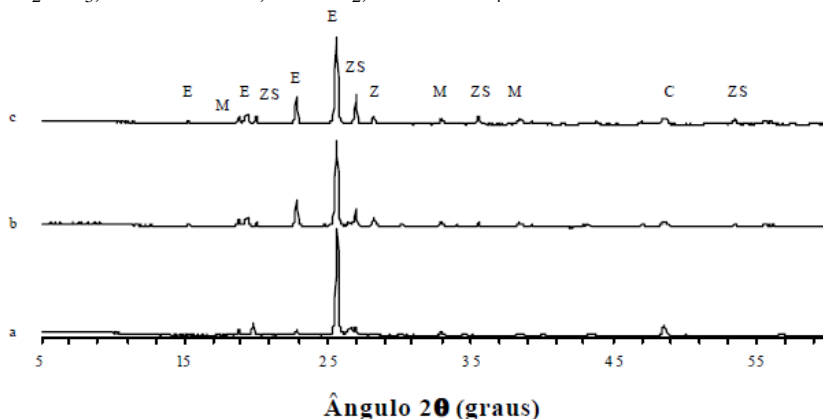
objetivo de diminuir o coeficiente de expansão térmica deste último, com inclusão do óxido de alumina no sistema (MONTEDO, 2005). O sistema LZS (OLIVEIRA, 1997) destaca-se por apresentar algumas propriedades de interesse devido às fases cristalinas formadas silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ) e dissilicato de lítio ( $Li_2Si_2O_5$ ), tais como elevadas resistências à flexão, à abrasão e química, sendo estas algumas das propriedades buscadas, que se refletem muitas vezes na melhora do comportamento de materiais cerâmicos em relação ao desgaste. Por sua vez, o sistema vitrocerâmico LZSA tem sido estudado devido às suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas (MONTEDO et al., 2008; MONTEDO, FLORIANO; FILHO, 2011).

Algumas características deste material são: baixa temperatura de sinterização (MONTEDO et al., 2009) e baixa temperatura de cristalização, especialmente para pós finos e baixa taxa de aquecimento (MONTEDO et al., 2012). A escolha do sistema vitrocerâmico LZSA se deu mediante aos seguintes fatores:

- Formação de fase líquida em baixas temperaturas, quando comparado a outros sistemas vitrocerâmicos, com temperatura de fusão de  $945\text{ }^\circ\text{C}$ ;

- Alta cristalinidade, conforme é possível perceber na figura 10, que apresenta os difratogramas de uma composição do vidro LZS6A tratado termicamente por 10 min a  $800$ ,  $850$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ;

Figura 10 - Difratogramas do vidro LZS6A tratado termicamente por 10 min: (a)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M:  $Li_2SiO_3$ , C: cristobalita, Z:  $ZrO_2$ , ZS:  $ZrSiO_4$

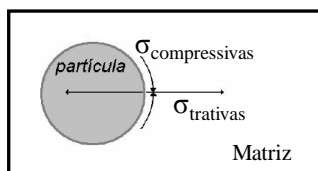


Fonte: MONTEDO (2005, p. 91)

- Baixo coeficiente de expansão térmica,  $4,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ , devido à formação da fase espodumênio- $\beta$ . Esse valor de CET, comparado ao valor de dilatação térmica da alumina, indicado na tabela 1, igual a  $8,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , faz com que o vitrocerâmico exerça sobre os grãos de alumina tensão de compressão, que aumenta a resistência do conjunto.

De fato a utilização de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica causam tensões residuais no material. A figura 11 faz representação do possível estado de tensões residuais do material a ser obtido neste estudo.

Figura 11 - Possível estado de tensões macroscópicas sobre as partículas de alumina



Fonte: DE NONI JR (2007, p. 28)

Como o coeficiente de expansão térmica da alumina é maior que o apresentado pela matriz do vitrocerâmico, espera-se que tensões de compressão e reforço estejam presentes na matriz, circundando as partículas de alumina, que por sua vez apresentarão tensões de tração entre si. A magnitude dessas propriedades torna o sistema vitrocerâmico LZSA importante para muitas aplicações, incluindo revestimentos para a melhoria da resistência ao desgaste.





## 4METODOLOGIA

Conforme o objetivo geral e a abordagem da revisão bibliográfica, para a realização deste trabalho foi definida a utilização de uma frita vitrocerâmica e três aluminas comerciais com alto grau de pureza, sendo proposto investigar a influência de uma fase líquida que no resfriamento cristalice, sobre as propriedades de desgaste de aluminas com diferentes tamanhos de grão. Foi documentado que tamanhos de grão pequenos favorecem a resistência ao desgaste da alumina, embora a nível industrial sabe-se que a utilização destas aluminas é restrita, pelo elevado custo. Logo, decidiu-se estudar aluminas com três tamanhos de partícula, a fim de contemplar necessidades científicas e tecnológicas por resultados a respeito deste tema. Assim, este capítulo apresenta os materiais utilizados e a metodologia empregada no desenvolvimento do trabalho, o qual será dividido em três tópicos:

- Materiais utilizados;
- Planejamento estatístico; e
- Procedimento experimental.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 – Frita vitrocerâmica

A frita utilizada para a realização deste trabalho é do sistema vitrocerâmico LZSA. A escolha se deu mediante as propriedades do material conforme exposto no item 3.4, que podem favorecer o comportamento da alumina em situações de desgaste. A formulação utilizada para obtenção desta frita é apresentada na tabela 2.

Tabela 2 - Matérias-primas utilizadas para a obtenção da frita vitrocerâmica LZSA

| <i>Matéria-prima</i>        | <i>%</i>  |
|-----------------------------|-----------|
| <i>Carbonato de lítio</i>   | <i>21</i> |
| <i>Espodumênio</i>          | <i>32</i> |
| <i>Quartzo</i>              | <i>35</i> |
| <i>Silicato de zircônio</i> | <i>11</i> |
| <i>Bórax</i>                | <i>1</i>  |

Fonte: O autor

Para o desenvolvimento deste projeto, foram produzidos 10 kg de frita em forno industrial a gás liquefeito de petróleo – GLP. A composição foi fundida em cadinho de alumina e com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, levada a temperatura de 1480 °C com patamar de 2 h.

Quantidades apropriadas de cada uma das matérias-primas listadas na tabela 2 foram pesadas em uma balança eletrônica com precisão de 0,2 g, de tal forma a obter-se uma carga total de 2 kg. A mistura foi fundida em um forno de fusão de fritas descontínuo a gás liquefeito de petróleo - GLP, a  $1480 \pm 5$  °C por cerca de 2 h, com taxa de aquecimento de 20°C/min, usando-se cadinho de alumina. O material fundido foi resfriado em água, obtendo-se, assim, uma frita homogênea. Ao final, os lotes de frita obtidos foram homogeneizados.

#### 4.1.2 – Aluminas

A resistência ao desgaste de materiais à base de alumina pode ser melhorada levando-se em conta diversos fatores, entre eles o elevado grau de pureza da alumina e o tamanho de grão reduzido (que pode ser obtido utilizando partículas finas). Assim, estes elementos foram determinantes para a escolha deste componente. Três aluminas com diferentes tamanhos de partículas produzidas pela empresa Almatiforam adquiridas, sendo estas A 16 SG ( $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ), A 15 SG ( $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ ) e A 3500 SG ( $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$ ). Segundo a proposta do trabalho, espera-se que com a sinterização com fase líquida haja menor crescimento de grãos em relação à alumina sinterizada por fase sólida, pois a densificação ocorre principalmente com o preenchimento dos poros pelo material vítreo. Dessa forma é possível abordar o que é citado pela revisão bibliográfica, que tamanhos de grão em torno de  $0,5\mu\text{m}$  (MAITI; SIL, 2001; ROY et al., 2007) favorecem o comportamento em relação ao desgaste, bem como contemplar as necessidades de um estudo deste gênero para a indústria, que utiliza tamanhos de partículas em torno de  $3 \mu\text{m}$  para produzir peças destinadas a locais que em ocorra desgaste erosivo. As características das aluminas comerciais utilizadas estão na tabela 3.

Tabela 3—Óxidos constituintes e propriedades das aluminas de diferentes tamanhos de partículas

| <b>Óxidos constituintes (%)</b>             | <b>A 16 SG</b> | <b>A 15 SG</b> | <b>A 3500 SG</b> |
|---|----------------|----------------|------------------|
| $Al_2O_3$                                   | 99,8           | 99,8           | 99,8             |
| $Na_2O$                                     | 0,07           | 0,07           | 0,07             |
| $Fe_2O_3$                                   | 0,02           | 0,02           | 0,02             |
| $MgO$                                       | 0,05           | 0,04           | <0,01            |
| $SiO_2$                                     | 0,03           | 0,02           | 0,02             |
| $CaO$                                       | 0,02           | 0,03           | 0,03             |
| $B_2O_3$                                    | <0,005         | <0,01          | <0,01            |
| <b>Propriedades Físicas</b>                 |                |                |                  |
| Área de superfície BET ( $m^2/g$ )          | 8,9            | 4,9            | 1,9              |
| % Passante # 325 - a úmido                  | 99,6           | 99,8           | 99,8             |
| $d_{90}$ ( $\mu m$ )                        | 2,0            | 5,7            |                  |
| $d_{50}$ ( $\mu m$ )                        | 0,5            | 1,7            | 2,8              |
| $d_{10}$ ( $\mu m$ )                        |                | 0,2            | 0,3              |
| <b>Propriedades Cerâmicas</b>               |                |                |                  |
| Densidade a verde ( $g/cm^3$ )              | 2,17           | 2,55           | 2,36             |
| Densidade a queimado ( $g/cm^3$ )           | 3,89           | 3,84           | 3,54             |
| Retração (%)                                | 17,7           | 13,0           | 12,2             |
| Temperatura de sinterização ( $^{\circ}C$ ) | 1540           | 1670           | 1670             |

Fonte: Almatiss

#### 4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

As composições para este estudo foram elaboradas utilizando-se planejamento estatístico e levando-se em consideração dois fatores, tamanho de partícula e percentual de vitrocerâmico, a serem variados em dois níveis (-1 e +1), estabelecendo-se dessa maneira um planejamento fatorial completo  $2^2$  com três pontos centrais. Os fatores e o seu respectivo percentual utilizado estão listados na tabela 4. A utilização desta ferramenta otimiza o número de corridas experimentais

a serem efetuadas e possibilita a análise sistemática e comparativa dos resultados.

Tabela 4 - Fatores e níveis que compõem o procedimento experimental

| <i>Fatores</i>  | <i>Níveis</i> |            |            |
|---|---------------|------------|------------|
|   | <i>-I</i>     | <i>0</i>   | <i>+I</i>  |
| <i>Tamanho de partícula da Alumina (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>0,5</i>    | <i>1,7</i> | <i>2,8</i> |
| <i>Vitrocerâmico (%)</i>  | <i>5</i>      | <i>10</i>  | <i>15</i>  |

Fonte: A autora

Os valores dos fatores foram definidos com base na revisão bibliográfica, buscando-se alcançar resultados expressivos a nível científico e tecnológico em relação ao desgaste sofrido pela alumina. É importante salientar que tamanhos de grão pequenos também podem ser utilizados a nível industrial, embora seja necessário que os ganhos de resistência ao desgaste sejam expressivos a fim de justificar o custo do material. Dessa forma, para a execução do projeto serão realizados 10 experimentos, onde as variações entre os fatores são demonstradas na tabela 5.

Tabela 5 - Corridas experimentais com as combinações entre cada fator

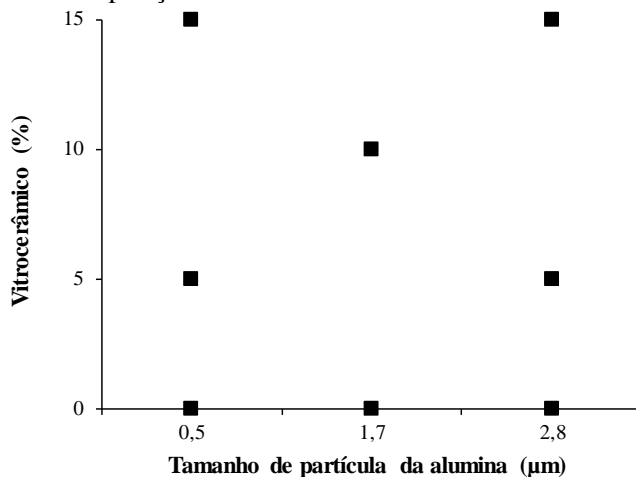
| <i>Corrida Experimental</i> | <i>Tamanho de partícula da alumina (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>Vitrocerâmico (%)</i> |
|-----------------------------|---|--------------------------|
| <i>1</i>                    | <i>0,5</i>  | <i>-</i>                 |
| <i>2</i>                    | <i>1,7</i>  | <i>-</i>                 |
| <i>3</i>                    | <i>2,8</i>  | <i>-</i>                 |
| <i>4</i>                    | <i>0,5</i>  | <i>5</i>                 |
| <i>5</i>                    | <i>2,8</i>  | <i>5</i>                 |
| <i>6</i>                    | <i>0,5</i>  | <i>15</i>                |
| <i>7</i>                    | <i>2,8</i>  | <i>15</i>                |
| <i>8</i>                    | <i>1,7</i>  | <i>10</i>                |
| <i>9</i>                    | <i>1,7</i>  | <i>10</i>                |
| <i>10</i>                   | <i>1,7</i>  | <i>10</i>                |

Fonte: A autora

As corridas experimentais 1, 2 e 3 dizem respeito às aluminas puras, sem adição de vitrocerâmico, e servem como parâmetro de comparação em relação às demais corridas com a adição de vitrocerâmico, a fim de avaliar a melhoria ou não das propriedades que apresentam relação com a resistência ao desgaste. Os experimentos de 4 a 10 são as corridas referentes ao planejamento experimental 2<sup>2</sup> com três pontos centrais, que por sua vez são representados pelos experimentos 8, 9 e 10, que utilizam os valores intermediários entre os níveis -1 e +1.

Este planejamento também pode ser expresso graficamente, que facilita a visualização do trabalho a ser efetuado, conforme mostra a figura 12.

Figura 12 - Composições a serem testadas



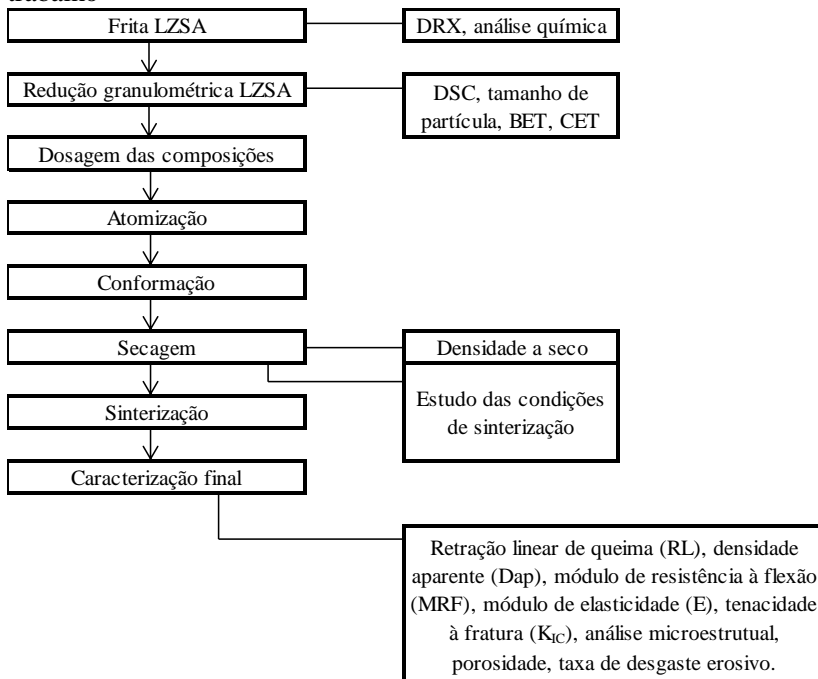
Fonte: A autora

#### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as atividades referentes à etapa de obtenção dos corpos de prova ocorreram no Laboratório de Cerâmica Técnica – Certec localizado no Parque Científico e Tecnológico – I.Parqued da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Grande parte das caracterizações também foram realizadas no CerTec, enquanto que outras foram realizadas nas dependências do I.Parque, exceto a análise química e espectrometria de absorção atômica realizadas no laboratório de cerâmica do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial de Criciúma - SENAI, análise da área superficial das partículas de

vitrocerâmico e desgaste erosivo das composições sinterizadas, realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. A metodologia para a realização do trabalho seguiu o fluxograma apresentado na figura 13, que apresenta também as caracterizações efetuadas em cada etapa.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia utilizada para a realização deste trabalho



Fonte: A autora

### 4.3.1 Preparação e caracterização da frita

Para investigar a natureza amorfa do vitrocerâmico foi realizada difração de raios X em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000e a composição química foi obtida em espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) marca Panalytical, modelo Axios Max, e por espectrometria de absorção atômica em chama AA, UNICAM, modelo SOLAR 969, esta última técnica foi empregada para determinação dos elementos boro e lítio.

Em seguida, por se tratar de um vidro com distribuição de tamanhos de partículas grosseira, a frita passou por processo de moagem, para assegurar a homogeneidade entre a frita e a alumina na etapa de dosagem das composições e alcançar empacotamento uniforme com a alumina no momento da compactação. A moagem a úmido da frita se deu em dois estágios. Na primeira etapa utilizou-se moinho girarros da marca CienlaB modelo CE-500/D, com tempo de 19 h. Foram usados 1000 g de frita, 500 mL de água destilada e 0,5 g de CMC.

A segunda etapa da moagem teve como objetivo obter tamanho de partícula mais fina possível. Para isto, foi realizada em moinho de alta energia Retsch modelo PM 100, utilizando jarro e microesferas de zircônia, estas com diâmetro variando entre 0,3 e 0,4  $\mu\text{m}$ . Para alcançar a granulometria fina da frita, foram efetuadas inúmeras moagens, variando tempo de moagem, rotação do moinho e aditivo dispersante. Esta etapa apresentou importância fundamental para o trabalho, uma vez que a distribuição granulométrica fina da frita é imprescindível para que ocorra a mistura homogênea com a alumina. Quanto mais próximo for o tamanho de partícula da frita e da alumina, melhor será distribuída a fase líquida no corpo cerâmico durante a sinterização. Para cada moagem utilizou-se 150 mL da suspensão de frita obtida na primeira etapa de moagem, com densidade de 1,73  $\text{g}/\text{cm}^3$ , e adicionados 100 mL de água. A moagem que apresentou o diâmetro médio de partícula mais fino teve duração de 29,8 h, havendo paradas com duração de 10 min cada 20 min, o que resultou em uma moagem contínua de 20 h com rotação de 500 rpm. Os resultados de distribuição de tamanhos de partículas desta etapa serão abordados no capítulo Discussão dos Resultados.

Após a segunda etapa da moagem, a suspensão contendo a frita foi reservada, para que a mistura com a alumina nas devidas proporções citadas no planejamento estatístico pudesse ser efetuada a úmido. Do total de suspensão de frita obtida, cerca de 100 g foram secas para caracterizações finais necessárias. Utilizando-se dilatômetro óptico da marca Expert System Solutions S.R.L. modelo Misura HSM ODHT, foi possível se obter as temperaturas de sinterização, amolecimento, formação de esfera, meia esfera e temperatura de fusão da frita a taxa de aquecimento de 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As informações de temperatura de transição vítrea e temperaturas de cristalização da frita foram identificadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da marca TA Instruments modelo SDT Q600, utilizando-se taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e temperatura máxima de 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Corpos de prova da frita foram sinterizados nas temperaturas de cristalização previamente definidas e

passaram por análise de difração de raios X em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 para a confirmação das fases cristalinas formadas no material.

### 4.3.2 Preparação das composições

A produção dos corpos de prova seguiu um processamento cerâmico convencional para a obtenção de alumina sinterizada, que compreende as etapas de formulação, conformação, secagem e sinterização. As formulações a serem estudadas foram previamente definidas com o auxílio do planejamento estatístico, conforme mostrado no capítulo 4.2, onde são variados o tamanho de partícula da alumina e o percentual de vitrocerâmico adicionado a cada composição. Cada corrida experimental recebeu uma nova nomenclatura, que será utilizada em todo o trabalho a fim de facilitar o entendimento sobre os fatores variados em cada composição, conforme mostra a tabela 6.

Tabela 6– Dosagem e nomenclatura das composições a serem estudadas

| <i>Corrida experimental<br/>(Nomenclatura)</i> | <i>Tamanho de partícula<br/>da alumina (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>Massa seca<br/>alumina (g)</i> | <i>Massa seca<br/>vitrocerâmico (g)</i> |
|--|---|-----------------------------------|---|
| 1 ( $A_F$ )                                    | 0,5   | 700                               | -                                       |
| 2 ( $A_M$ )                                    | 1,7   | 700                               | -                                       |
| 3 ( $A_G$ )                                    | 2,8   | 700                               | -                                       |
| 4 ( $A_{F5}$ )                                 | 0,5   | 665                               | 35                                      |
| 5 ( $A_{G5}$ )                                 | 2,8   | 665                               | 35                                      |
| 6 ( $A_{F15}$ )                                | 0,5   | 595                               | 105                                     |
| 7 ( $A_{G15}$ )                                | 2,8   | 595                               | 105                                     |
| 8 ( $A_{M10-1}$ )                              | 1,7   | 630                               | 70                                      |
| 9 ( $A_{M10-2}$ )                              | 1,7   | 630                               | 70                                      |
| 10 ( $A_{M10-3}$ )                             | 1,7   | 630                               | 70                                      |

Fonte: A autora

. A identificação  $A_F$ ,  $A_M$  e  $A_G$  correspondem às aluminas de granulometria fina ( $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ), média ( $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ ) e grossa ( $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$ ), respectivamente. O número que vem na sequência deste prefixo refere-se ao percentual de vitrocerâmico adicionado a cada composição. As nomenclaturas que não apresentam número após a letra



estão sem adição de vitrocerâmico. Por exemplo, composição A<sub>F5</sub> refere-se à formulação com alumina fina ( $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ) e adição de 5% em peso de vitrocerâmico. A composição referente ao ponto central, que é triplicada, no final da nomenclatura é adicionado os números 1, 2, e 3 para diferenciá-las.

Para a dosagem das formulações, a quantidade de cada material misturado foi calculada em base seca. As misturas foram efetuadas a fim de se obter 700 g a seco de cada composição. A tabela 5 mostra as quantidades mássicas de alumina e frita utilizadas em cada composição.

Antes de se efetuar a mistura foi obtido o percentual de sólidos da frita, onde 100 g do material pesados em balança Marte modelo BL 3200H foram secos em estufa laboratorial da marca CienlaB modelo CE 220/100, a temperatura de  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  até atingir peso constante. O teor de sólido calculado da frita foi de 16%; este baixo valor deve-se ao fato da moagem ter sido efetuada com microesferas, sendo necessário adicionar água para facilitar a descarga do moinho. Após seguidas moagens, a quantidade total de frita foi homogeneizada, gerando um único lote do material.

A mistura dos materiais (frita + alumina) ocorreu a úmido, entretanto o cálculo dos aditivos (ligante e defloculante) foi efetuado sobre a massa seca da mistura. Foram adicionados nesta sequência, sob agitação constante, a água, 1% em peso de defloculante tripolifosfato de sódio (TPF), 1,5% em peso de ligante álcool polivinílico (PVA) e em seguida a frita, que estava em suspensão, a água e a alumina. A quantidade total de água na mistura foi a mesma de sólidos, 700 g. É importante salientar que a quantidade de água adicionada junto com a frita foi descontada do valor total de água utilizada (700 g).

Após ser efetuada a mistura dos componentes em agitador, cada formulação passou por um processo de homogeneização em moinho de bolas Retsch modelo PM 100, com rotação de 150 rpm por 10 min, a fim de dispersar o ligante e o TPF. As formulações 1, 2 e 3 foram dispersas nas mesmas condições, e com os mesmos aditivos, sem adição de frita. Mesmo estando nas condições ideais para a prensagem, este procedimento foi adotado às aluminas puras para padronizar o processo de dispersão do material e garantir a igualdade entre as formulações, descartando possíveis alterações nos resultados por variações no preparo das composições.

O tempo de escoamento foi determinado mediante ao tempo em que a solução levou para fluir através do orifício do copo Ford nº 4 (4 mm de abertura). Para o cálculo da densidade, a solução foi colocada em

um picnômetro de volume conhecido (100 mL) e pesada. A partir da razão entre massa e volume ocupado pela suspensão chegou-se aos valores de densidade de cada suspensão. O teor de sólidos das formulações foi obtido a partir da secagem de 10 g de cada composição. As amostras eram pesadas antes e após a secagem, sendo possível obter o percentual de material sólido.

A etapa seguinte foi a secagem (atomização) das misturas utilizando-se um *spray-dryer* laboratorial da empresa LabMaq do Brasil Ltda modelo LM MSD 1.0. Após a atomização de cada formulação, o equipamento era totalmente desmontado e limpo, para garantir a integridade dos percentuais de frita e alumina utilizados. Os parâmetros do processo foram controlados e mantidos para todas as composições, como pode ser visto na tabela 7. De maneira geral, os parâmetros foram ajustados para cada composição de acordo com o comportamento durante a atomização, variando entre os valores indicados na tabela 7. A temperatura inicial da atomização era maior, 130 °C, até que todo equipamento estivesse aquecido; após alguns minutos de operação, esta era reduzida a cerca de 110 °C, a fim de evitar entupimento no bico do atomizador, devido a secagem brusca do material.

Tabela 7 - Parâmetros de controle da atomização

| <i>Parâmetros de controle de atomização</i> |                                  |
|---|----------------------------------|
| <i>Vazão de ar do bico do atomizador</i>    | <i>25-30 L/min</i>               |
| <i>Vazão de ar da turbina</i>               | <i>3,6-3,8 m<sup>3</sup>/min</i> |
| <i>Temperatura do ar</i>                    | <i>110-130 °C</i>                |
| <i>Vazão da bomba</i>                       | <i>1 L/h</i>                     |

Fonte: A autora

Após a atomização, cada pó foi seco em estufa até se atingir peso constante, a fim de se padronizar a umidade das formulações, que variaram entre 2 e 5% em peso. Em testes prévios de conformação, foi possível notar que as aluminas 1, 2 e 3 apresentaram boa compactação, no entanto as composições com frita apresentaram o defeito de conformação conhecido como “esfolheado”. Assim, foi necessário adicionar às formulações 4 a 10 o valor de 1% em peso de CMC (carboximetilcelulose) diluído em água, que apresenta a função de ligante, ou seja, manter as partículas agregadas após o processo de conformação e assim obter corpos de prova compactados. Após a

umidificação, estas formulações foram secas em estufa e, em seguida, umedecidas até 1% em peso. Antes do processo de conformação as composições foram peneiradas em malha 24 mesh, para evitar a presença de agregados que poderiam dificultar a homogeneização da massa cerâmica, e reservadas em sistema vedado visando homogeneizar também a umidade.

### **4.3.3 Conformação**

A conformação dos pós foi efetuada por prensagem uniaxial de simples efeito, utilizando-se uma prensa hidráulica de laboratório da marca Gabbrielli modelo GT 0785, e realizada em três estágios, sendo dois deles de desaeração e o último estágio de compactação final, sendo as pressões utilizadas respectivamente de 60, 120 e 273 bar. A pressão específica foi de 128 MPa.

Foram conformados dois conjuntos de corpos de prova, o primeiro de peças cilíndricas de diâmetro de 12,5 mm, utilizado para a definição das condições de sinterização das composições, e o segundo de peças maiores, para caracterizar as composições sinterizadas nas condições previamente definidas.

Após a conformação, as peças foram secas em estufa laboratorial da marca CienlaB modelo CE 220/100, a temperatura de  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  até atingirem peso constante, para posterior sinterização.

### **4.3.4 Definição das condições de sinterização**

Com base nas informações obtidas na indústria de fabricação de placas de alumina, para definição das condições de sinterização foram seguidos critérios para obter o melhor desempenho do produto final. A sinterização da alumina ocorre a uma taxa muito lenta, sendo adotado para este estudo  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Em termos de curva de aquecimento, é comum em se tratando de sinterização de alumina, o emprego de patamares antes da temperatura máxima, a fim de se obter temperaturas homogêneas em todas as regiões do forno. É conhecido que estes patamares ocorrem a 1000 e 1300 °C, com duração de 90 min, enquanto que a temperatura máxima de trabalho é de 1600 °C com patamar de duração de 240 min. Assim, a curva de queima definida para as composições deste trabalho seguiu este padrão, havendo patamares a 1000 e 1300 °C com mesmo tempo de permanência, entretanto o patamar e a temperatura máxima foram diferentes de acordo com o tamanho de

partícula utilizado, bem como com o percentual de adição do vitrocerâmico.

O forno laboratorial utilizado neste estudo foi do tipo mufla da marca Fortelab modelo ME 1700/10 apresenta limitação na temperatura máxima de trabalho (1600 °C); logo, foi definido neste estudo que esta seria a temperatura máxima de sinterização empregada, havendo variação do patamar de acordo com a necessidade de cada composição.

As composições 1, 2 e 3, referentes às aluminas puras, foram todas sinterizadas a 1600 °C com patamares de 4, 7 e 10 h, a fim de se definir a condição que resultaria no melhor valor de densificação. Os resultados obtidos serão discutidos no capítulo 5.

O estudo de sinterização das composições com adição de vitrocerâmico foi efetuado em dilatômetro óptico da marca Expert System Solutions S.R.L. modelo Misura HSM ODHT, onde foi possível identificar a temperatura e o tempo onde não ocorreriam mais modificações em relação à retração do material ou esta passaria a ser insignificante com o tempo.

As composições foram queimadas a 1600 °C com longos patamares. Ao avaliar a retração linear, notou-se que algumas composições poderiam ser sinterizadas com patamares e até temperatura inferiores. Assim, novas curvas de sinterização foram definidas e realizadas utilizando dilatômetro óptico. A fim de garantir que as propriedades do material após a queima não fossem deterioradas, com a diminuição da temperatura ou tempo de sinterização, foram avaliados a densidade e o tamanho de grão das amostras para cada condição de queima. O objetivo do estudo de sinterização foi obter a temperatura e patamar que gerasse maior densificação com menor crescimento de grão para cada composição. A partir deste estudo, definiram-se as temperaturas e patamares de sinterização de cada composição, que são apresentados na tabela 8. As discussões e justificativas para a escolha de cada condição de sinterização são apresentadas no capítulo 5.

O resfriamento foi controlado a fim de formar as fases cristalinas do material vitrocerâmico. Foram efetuados patamares de 30 minutos nas temperaturas de 850, 820, 790 e 760 °C.

Tabela 8 – Tratamento térmico efetuado para cada composição

| <i>Composição</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Patamar (h)</i> |
|-------------------|-------------------------|--------------------|
| $A_F$             | 1600                    | 4                  |
| $A_M$             | 1600                    | 7                  |
| $A_G$             | 1600                    | 10                 |
| $A_{F5}$          | 1600                    | 4                  |
| $A_{G5}$          | 1600                    | 7                  |
| $A_{F15}$         | 1468                    | 3                  |
| $A_{G15}$         | 1600                    | 0,67               |
| $A_{M10-1}$       | 1600                    | 3                  |
| $A_{M10-2}$       | 1600                    | 3                  |
| $A_{M10-3}$       | 1600                    | 3                  |

Fonte: A autora

#### 4.3.5 Obtenção dos corpos de prova para caracterização

Tendo-sedefinidas as condições de sinterização de cada composição, foram preparados corpos de prova para a caracterização por prensagem uniaxial, conforme explicado no item 4.3.3. Assim, cada formulação foi sinterizada nas condições indicadas no estudo prévio de sinterização.

#### 4.3.6 Caracterização das amostras

A avaliação do desgaste geralmente é justificada com base na análise de diversos fatores, sendo alguns mais relevantes como densidade, tenacidade à fratura, microestrutura e dureza das amostras. Mesmo que não haja relação direta entre estas propriedades com o desgaste, é possível justificar o comportamento do material avaliando-se estes fatores.

A fim de determinar as propriedades das amostras estudadas, foram efetuadas diversas caracterizações, que levam em conta propriedades físicas e químicas tanto das matérias-primas iniciais, quanto da fase intermediária de obtenção dos corpos de prova, bem como do produto final.

#### 4.3.6.1 Retração Linear

Para a determinação da retração linear, procedeu-se a medição do comprimento do corpo de prova após a secagem em estufa e após a queima. A equação 1 relaciona as dimensões medidas da amostra para obtenção desta propriedade (AICE/ITC, 1992).

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_f} * 100 \quad Eq. (1)$$

Onde:

$RL$  = retração linear de queima (%)

$L_i$  = comprimento após a conformação e secagem (mm);

$L_f$  = comprimento após a queima (mm).

#### 4.3.6.2 Densidade aparente a seco

O procedimento para obtenção da densidade aparente a seco baseou-se na determinação do peso da amostra seca ( $P_s$ ), empuxo, e densidade do mercúrio utilizado a 20 °C ( $d_{Hg}$ ), que segue o princípio de Arquimedes. O valor da densidade foi obtido utilizando-se a equação 2 (DAL BÓ; NEVES; AMARAL, 2002).

$$d_{ap} = \frac{m \cdot d_{Hg}}{empuxo} \quad Eq. (2)$$

Onde:

$d$  = densidade aparente ( $g/cm^3$ );

$m$  = massa da amostra (g);

$d_{Hg}$  = densidade do mercúrio na temperatura do ensaio ( $g/cm^3$ );

$empuxo$  = massa da peça submersa no mercúrio (g).

#### 4.3.6.3 Densidade aparente das amostras sinterizadas

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi obtida utilizando o princípio de Arquimedes (com água), em uma balança Shimadzu modelo AUY 220. As peças foram impermeabilizadas utilizando oleofugante com 24 h de antecedência à medição da

densidade. Os corpos de prova eram pesados, e em seguida imersos, individualmente em água, sendo fornecido pelo próprio equipamento o valor de densidade da amostra em g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.3.6.4 Densificação

A densidade relativa das amostras foi calculada pela razão entre densidade aparente e densidade estimada de cada composição, conforme equação 3.

$$\%d = \frac{d_{ap}}{d_{est}} \times 100 \quad Eq. (3)$$

Onde:

$\%d$  = percentual de densidade relativa (g/cm<sup>3</sup>);

$d_{ap}$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>);

$d_{est}$  = densidade estimada (g/cm<sup>3</sup>).

É possível obter a densidade estimada utilizando-se a equação 4. A princípio determinou-se o volume ocupado por cada componente (alumina e vitrocerâmico) da formulação. Para este cálculo utilizou-se a densidade teórica da alumina de 3,8 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que a densidade do vitrocerâmico foi de 2,52 g/cm<sup>3</sup>, valor obtido a partir da técnica de picnometria, em equipamento marca Quantachrom modelo Ultrapyc 1200e, que utiliza gás hélio para determinar o volume real do material e a densidade é calculada pela razão entre massa e volume.

$$v_{componente} = \frac{m_{componente}}{d_{componente}} \quad Eq. (4)$$

Onde:

$v_{componente}$  = volume do componente (cm<sup>3</sup>);

$m_{componente}$  = massa do componente (g).

$d_{componente}$  = densidade do componente (g/cm<sup>3</sup>);

Tendo o volume total que é ocupado pelos componentes em cada formulação utilizou-se a mesma equação para determinar a densidade estimada da composição. Através da razão entre massa e volume total (alumina + vitrocerâmico). Para as formulações obtidas apenas com alumina, utilizaram-se os valores de massa e volume referentes a apenas este componente.

$$d_{composição} = \frac{m_{total}}{v_{total}}$$

Onde:

$d_{composição}$  = densidade do componente ( $g/cm^3$ );

$m_{total}$  = massa do componente (g);

$V_{total}$  = volume do componente ( $cm^3$ ).

#### 4.3.6.5 Porosidade

A porosidade percentual das composições foi determinada a partir dos dados de densidade aparente e densidade estimada, utilizando-se a equação 5 (AKIYOSHI et al., 2001).

$$P = \left( 1 - \frac{d_{ap}}{d_{est}} \right) * 100 \quad Eq. (5)$$

Onde:

$P$  = porosidade (%)

$d_{ap}$  = densidade aparente ( $g/cm^3$ );

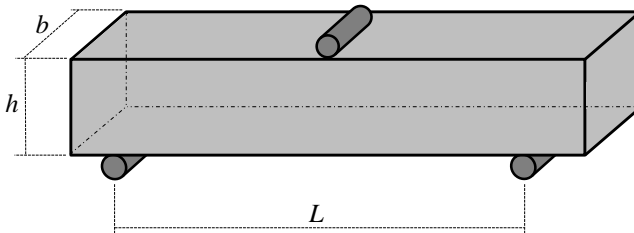
$d_{est}$  = densidade estimada ( $g/cm^3$ ).

#### 4.3.6.6 Módulo de resistência à flexão

O módulo de resistência à flexão (MRF) após a sinterização foi avaliada a três pontos, com base na norma ASTM 1161-02. Para realização do ensaio de resistência mecânica utilizou-se uma máquina de ensaios universal EMIC DL10000.

A figura 14 ilustra a disposição dos corpos de prova para o ensaio de flexão em três pontos.

Figura 14- Esquema simplificado do ensaio de flexão em três pontos



Fonte: A autora



A resistência à flexão a três pontos foi calculada pela equação 6 (MARQUES, 2006).

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P * L}{b * h^2} \quad Eq. (6)$$

Onde:

$\sigma$  = tensão máxima de ruptura (MPa);

$P$  = carga máxima aplicada (kgf);

$L$  = espaçamento dos apoios (mm);

$b$  = largura do corpodeprova (mm);

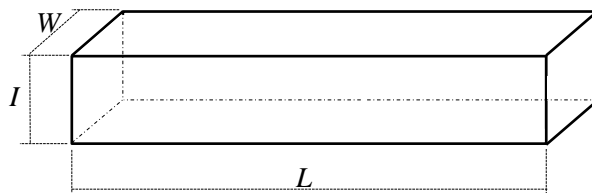
$h$  = espessura do corpo de prova (mm).

#### 4.3.6.7 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é a medida da rigidez de um material e é dada pela razão entre a tensão e a deformação, quando a deformação é totalmente elástica (CALLISTER, 2008). Quanto maior a tensão aplicada em relação a uma pequena medida de deformação, maior será o módulo de elasticidade, que remete a maior rigidez ao material. A medida desta propriedade foi realizada utilizando-se um equipamento Sonelastic (ATCP Engenharia Física), que consiste em um analisador de vibrações transitórias das quais se extraem as frequências para o cálculo do módulo de elasticidade.

O desenho esquemático que apresenta as dimensões das amostras é visto na figura 15.

Figura 15 -Representação esquemática das medidas dos corpos de prova para realização do módulo de elasticidade



Fonte: A autora

Na aplicação a que se destina, o software identifica quais são as frequências de vibração e os respectivos amortecimentos, mediante o processamento da resposta acústica do corpo a uma excitação mecânica

por impulso (um leve impacto na superfície do corpo de prova). As proporções de tamanho das amostras para a realização do ensaio foram seguidas, conforme instruções do equipamento. A razão entre o comprimento (L) e a largura (W) manteve-se maior ou igual a 4, enquanto a razão entre espessura (I) e largura (W) deve ser menor ou igual a 8.

#### 4.3.6.8 Tenacidade à fratura e energia de fratura

O ensaio de tenacidade a fratura ( $K_{IC}$ ) foi realizado através do método do entalhe, que consiste em produzir um corpo de prova com entalhe de tamanho conhecido (40% da espessura total da amostra) e posterior medição da sua resistência mecânica.

O  $K_{IC}$  do material é calculado pela Equação de Griffith, equação 7 (AMIM, 1991 apud Marques, 2006).

$$K_{IC} = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{a} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

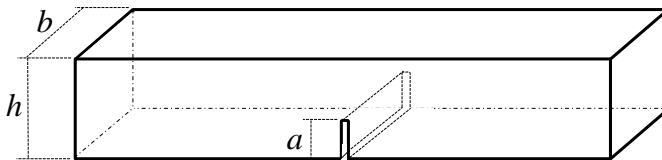
$K_{IC}$  = tenacidade a fratura ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ );

$Y$  = fator de forma;

$a$  = altura do entalhe/defeito natural (mm).

A figura 16 representa o esquema das medições das amostras utilizadas no ensaio de tenacidade a fratura com entalhe.

Figura 16 - Desenho esquemático representando os corpos de prova utilizados para determinação da tenacidade a fratura



Fonte: A autora

O fator de forma para este tipo de entalhe é dado pela equação 8. As medidas de  $a$  e  $h$  estão representadas na figura 16.

$$Y = 1,99 - 2,47 \left(\frac{a}{b}\right) + 12,97 \left(\frac{a}{b}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{b}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{a}{b}\right)^4 \quad \text{Eq. (8)}$$

A tenacidade à fratura que aparece na equação 5 é um parâmetro intrínseco do material e independe da existência de tensões residuais macroscópicas. De acordo com a mecânica da fratura, também pode ser definida pela equação 9, onde é possível obter, a partir dos valores de tenacidade, a energia de fratura ( $\gamma$ ) do material (CALLISTER, 2008).

$$K_{IC} = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde:

$K_{IC}$  = tenacidade a fratura (MPa.m<sup>0,5</sup>);

$E$  = módulo de elasticidade (GPa);

$\gamma$  = energia de fratura (N.m).

#### 4.3.6.9 Determinação qualitativa das tensões geradas entre a alumina e a frita

A determinação das tensões residuais existentes em cada composição se deu mediante a obtenção dos difratogramas de raios X em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000. Quando a alumina apresenta tensões residuais ocorre a deformação da microestrutura do material a nível de retículo cristalino e é possível detectar o deslocamento ocorrido no pico da alumina gerado por difração de raios X. Foram obtidas as difrações de raios X de todas as composições contendo vitrocerâmico e efetuada comparação com o gráfico da formulação padrão de alumina, para determinar se as tensões sobre a alumina eram trativas (quando o deslocamento do pico em relação ao padrão ocorre para a esquerda) ou compressivas (quando o deslocamento do pico em relação ao padrão ocorre para a direita). Utilizando-se a Lei de Bragg foi possível calcular o deslocamento sofrido por cada composição contendo vitrocerâmico, utilizando a equação 10 (CALLISTER, 2008).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

$n = 1$ ;

$\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ;

$d$  = distância interplanar ( $\text{\AA}$ );

$\theta$  = ângulo referente ao pico (rad).

#### 4.3.6.10 Análise microestrutural

A análise microestrutural dos corpos de prova cerâmicos investigados foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura – MEV, utilizando-se um equipamento Zeiss EVO-MA10, em que se fez a avaliação do tamanho de grãos e da dispersão da segunda fase cristalina formada pelo sistema LZSA, bem como sua interação com a alumina. As amostras utilizadas para a avaliação do tamanho de grão foram cortadas em equipamento da marca BuehlerIsomet 1000, lixadas sequencialmente com lixas de grana 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh, e polidas com pasta de alumina. Em seguida as amostras foram deixadas em ultrassom (Branson 1800) por 10 min, e submetidas a ataque químico em ácido fluorídrico diluído 2% em volume, por 25 s e recobertas com ouro. Os valores de tamanho de grão foram determinados utilizando-se imagens de microscopia eletrônica de varredura. Mediante a grande variação de tamanho dos grãos, estes foram classificados em três categorias: finos, medianos e grosseiros. Foram efetuadas três medições de cada categoria e calculada a média destes. Para a análise da microestrutura total, porosidade e interação entre as fases do compósito foram escolhidas amostras fraturadas, sem tratamento algum de superfície, para garantir a integridade das informações contidas no material, podendo-se também avaliar o caminho de fratura percorrido.

#### 4.3.6.11 Desgaste Erosivo

O desgaste erosivo foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS em equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, baseado na norma ASTM G 76-4 (MARQUES, 2006). Este teste foi uma avaliação preliminar, realizado com uma amostra para cada composição. Apesar de não haver relevância para obtenção de dados estatísticos, forneceu indicativos sobre o comportamento de desgaste de composições com alumina e vitrocerâmico. A figura 17 apresenta a visão geral do equipamento, destacando suas quatro partes principais: (1) sistema de pré-aquecimento do ar; (2) sistema de alimentação de partículas erodentes; (3) sistema de venturi-acelerador de partículas; (4) forno para os ensaios. O sistema de pré-aquecimento tem por objetivo proporcionar a secagem e o aquecimento do ar comprimido que faz o transporte da alumina erodente, evitando-se assim choque térmico entre o erodente e o

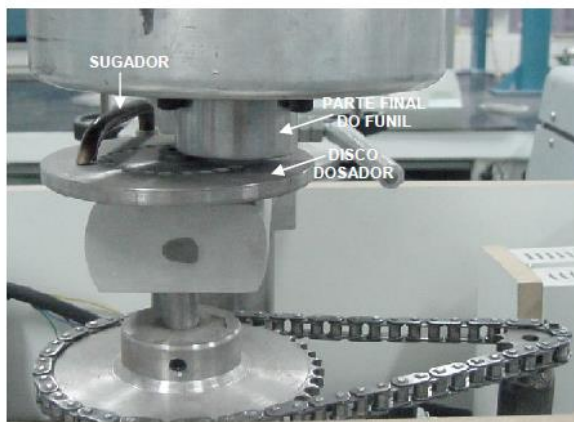
material erodido. O sistema de alimentação de partículas é composto por um funil, um disco dosador e um sistema de movimentação de polias acopladas a um motor.

Figura 17 - Equipamento para ensaios de desgaste erosivo



Fonte: Marque (2006, p. 91)

Figura 18 - Sistema do funil alimentador de partículas e disco dosador



Fonte: Marques (2006, p.94)

As partículas erodentes são depositadas em um funil, que por sua vez é acoplado em um disco dosador, e uma mola interna faz com que sempre haja pressão entre o funil e o disco dosador, não permitindo que haja enchimento externo aos orifícios do disco. Um sugador aspira a alumina erodente para o interior do sistema. A figura 18 apresenta este componente do equipamento.

O sistema venturi-acelerador de partículas tem a função de misturar o ar aquecido com as partículas e acelerá-las até o material alvo, gerando a erosão. A construção deste componente leva em consideração dimensões que permitam boa homogeneidade de velocidade e fluxo entre as partículas de material erodente, tornando o ensaio bastante homogêneo.

O forno de ensaio é o local onde se fixa o material alvo para realização do desgaste erosivo. O porta-amostra é fixado no interior do forno e preso por uma haste acoplada a um sistema de rolamentos, que permite girar o porta amostra entre 10 e 90°, o que permite o estudo de erosão em variados ângulos de incidência das partículas erosivas. Um termopar é inserido na parte inferior do porta-amostra e entra em contato direto com o corpo de prova erodido. Assim é possível realizar o ensaio em variadas condições de temperatura, até 1000 °C. A figura 19 apresenta o interior do forno mufla, onde a amostra está posicionada em um ângulo de 90° do jato de material erodente.

Figura 19 - Porta amostra e corpodeprova posicionado para realização do desgaste erosivo dentro do forno para ensaios



Fonte: A autora

Em se tratando da aplicação em válvulas operantes na extração do petróleo, estima-se que a temperatura possa alcançar 130 °C; logo, esta foi a temperatura da peça escolhida para realização do ensaio de desgaste erosivo. A alumina utilizada como material erodente apresentou diâmetro médio de partícula de 370 µm. Este material apresenta elevada dureza, sendo apropriado para uso como abrasivo e erodente. A velocidade do material erodente utilizado foi de 50 m/s. É importante salientar que para este trabalho não estão sendo estudados os mecanismos de desgaste atuantes, já que o desgaste erosivo de materiais cerâmicos é dependente do sistema tribológico, que engloba o erodente utilizado (tipo, granulometria, morfologia), tipologia do material alvo e condições de realização do ensaio, como temperatura, ângulo de ataque e velocidade das partículas erosivas. Todos os parâmetros de ensaio indicados anteriormente foram mantidos fixos para realização da erosão, podendo assim se estabelecer uma relação entre os resultados de desgaste alcançados com as composições.

Com o teste de erosão é possível obter a perda de massa de cada composição e se calcular a taxa de desgaste erosivo a partir da perda de volume, considerando a densidade aparente dos diferentes corpos cerâmicos investigados. Esta relação é dada pela equação 11.

$$T_{volume} = \frac{(m_i - m_f)}{d_{ap} * m_e} Eq. (11)$$

Onde:

$T_{volume}$  = taxa de erosão volumétrica (cm<sup>3</sup><sub>alvo</sub>/g<sub>erodente</sub>);

$m_i$  = massa inicial da amostra (g);

$m_f$  = massa final da amostra (g);

$d_{ap}$  = densidade aparente da amostra (g/cm<sup>3</sup>);

$m_e$  = massa de erodente utilizada (g).





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA

A tabela 9 apresenta o resultado da análise química referente ao precursor vitrocerâmico LZSA utilizado neste trabalho. É possível notar a presença majoritária dos principais elementos que compõem essa fritas: lítio, zircônio, sílica e alumina. O teor dos elementos da fritas é similar aos valores obtidos nas composições estudadas por Montedo (2006), o que sugere que as características do vitrocerâmico gerado a partir desta fritas sejam semelhantes aos resultados encontrados por este autor. O  $B_2O_3$  foi empregado na fritas para fazer com que o material vertesse mais facilmente do cadinho.

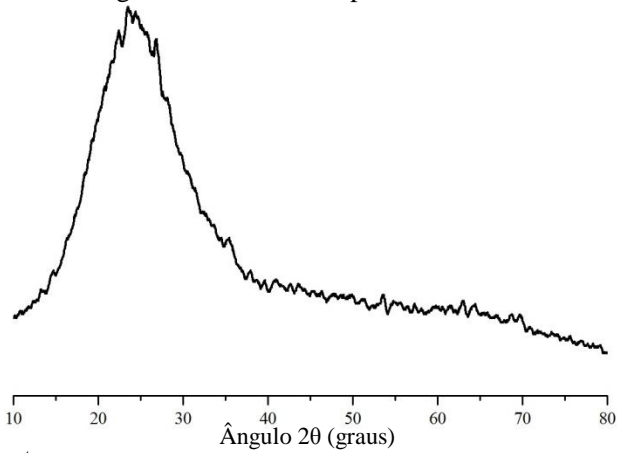
Tabela 9 - Composição química da fritas LZSA

| <i>Elementos</i>     | <i>Fritas LZSA utilizada (%)</i> | <i>Composições LZSA estudadas por Montedo (2006) (%)</i> |
|----------------------|----------------------------------|--|
| $Al_2O_3$            | 6,63                             | 7,89 - 15,33   |
| $CaO$                | 0,13                             | 0,23 - 0,46  |
| $Fe_2O_3$            | 0,25                             | 0,05 - 0,43  |
| $K_2O$               | 0,82                             | 0,04 - 0,29  |
| $Na_2O$              | 3,74                             | 0,04 - 0,46  |
| $SiO_2$              | 65,15                            | 61,61 - 64,07  |
| $TiO_2$              | 0,06                             | 0,07 - 0,10  |
| $B_2O_3$             | 4,57                             | -  |
| $Li_2O$              | 8,98                             | 8,57 - 9,22  |
| $ZrO_2 + HfO_2$      | 8,75                             | 9,16 - 18,21   |
| <i>Outros</i>        | 0,41                             | -  |
| <i>Perda ao fogo</i> | 0,51                             | -  |

Fonte: A autora e Montedo (2006).

A figura 20 apresenta o difratograma de raios X da fritas e evidencia a natureza amorfa deste vidro.

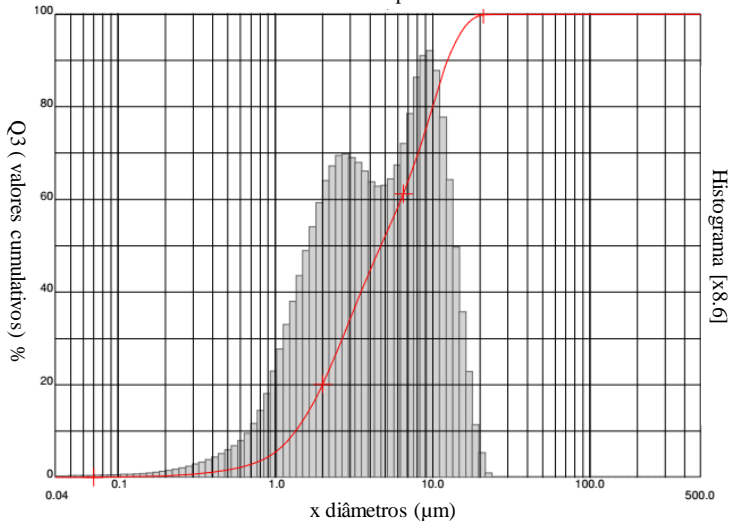
Figura 20 - Difratoograma de raios X do pó de vidro LZSA



Fonte: A autora

O tamanho de partícula da frita na primeira etapa de moagem ( $d_{50}$ ) foi de 4,68  $\mu\text{m}$ , enquanto o tamanho médio foi de 5,99  $\mu\text{m}$ . A distribuição de tamanho de partículas é mostrada na figura 21.

Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da frita moída por 19 h em moinho gira-jarros - primeira etapa de moagem em volume/passante



Fonte: A autora

Para obter a condição ideal de tamanho de partículas, foram efetuados diversos testes na etapa 2 do processo de moagem, variando-se o tipo de dispersante, o tempo de moagem e a rotação do moinho, até que fosse possível obter-se a frita com tamanho de partículas finas, para garantir a homogeneidade com a alumina nas composições. A tabela 10 mostra os resultados de tamanhos de partículas de algumas moagens efetuadas, bem como os parâmetros variados em cada moagem.

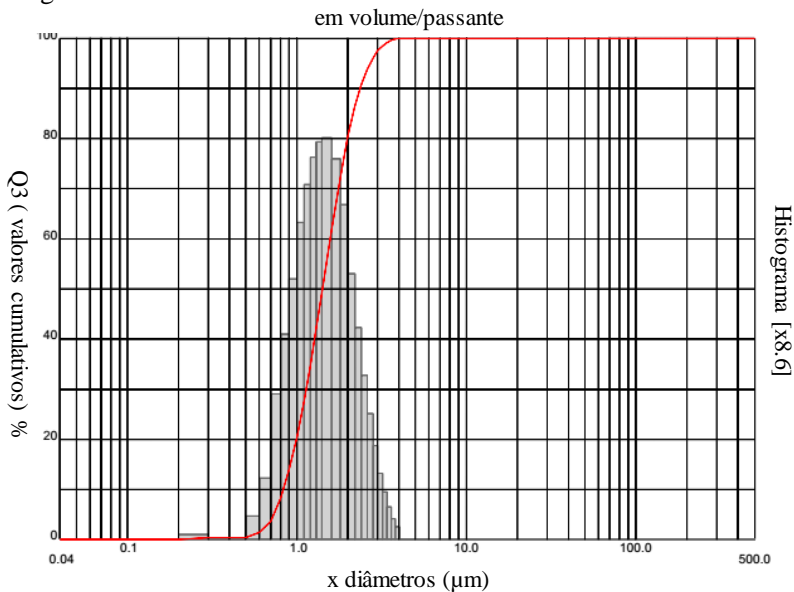
Com o uso das esferas de 5 mm, a redução dos tamanhos de partículas da frita foi pequena, sendo o diâmetro médio inicial de 5,99  $\mu\text{m}$ . Ao se utilizar as microsferas, o diâmetro médio foi menor, embora ainda não tenha sido satisfatório, sendo necessário aumentar o tempo de moagem. Neste sentido, o tempo de moagem teve um efeito significativo, reduzindo para 1,76  $\mu\text{m}$  o diâmetro médio da moagem M12. Com os testes efetuados, foi possível notar que o aumento do tempo de moagem causou aglomeração das partículas submicrométricas, dificultando a análise de distribuição de tamanhos de partículas; assim diferentes aditivos defloculantes foram testados a fim de evitar esse fenômeno e sendo possível analisar o valor real dos tamanhos de partículas. Inúmeros aditivos foram testados, embora nenhum tenha apresentado o efeito esperado. Assim, dentre tantos testes, a moagem que apresentou os melhores resultados foi a M21, com duração de 29,8 h, havendo paradas com duração de 10 min a cada 20 min, totalizando 20 h de moagem contínua. A distribuição de tamanhos de partículas pode ser vista na figura 22.

Tabela 10 – Teste de moagem referente à etapa 2

| <i>Teste de moagem</i>                                   | <i>M2</i>             | <i>M4</i>             | <i>M12</i>            | <i>M15</i>    | <i>M17</i>     | <i>M21</i> | <i>M23</i>     |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|----------------|------------|----------------|
| <i>Total de moagem (h)</i>                               | 1                     | 0,5                   | 22,3                  | 22,3          | 22,3           | 29,8       | 29,8           |
| <i>Moagem contínua (h)</i>                               | 1                     | 0,5                   | 15                    | 15            | 15             | 20         | 20             |
| <i>Intervalo de moagem (min)</i>                         | -                     | -                     | 20                    | 20            | 20             | 20         | 20             |
| <i>Tempo de parada (min)</i>                             | -                     | -                     | 10                    | 10            | 10             | 10         | 10             |
| <i>Rotação do moinho (rpm)</i>                           | 500                   | 500                   | 500                   | 500           | 500            | 500        | 500            |
| <i>Diâmetro das esferas (mm)</i>                         | 5                     | 0,3-0,4               | 0,3-0,4               | 0,3-0,4       | 0,3-0,4        | 0,3-0,4    | 0,3-0,4        |
| <i>Aditivo (%)</i>                                       | TPF (0,15)            | TPF (0,15)            | TPF (0,22)            | Dolapix (0,3) | MP 9020 (0,15) | -          | BYK 155/35 (4) |
| <i>Distribuição do tamanho de partículas</i>             |                       |                       |                       |               |                |            |                |
| <i>d<sub>50</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</i>         | 2,53                  | 3,21                  | 1,52                  | 1,89          | 1,93           | 1,42       | 1,90           |
| <i>d médio das partículas (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | 4,15                  | 3,99                  | 1,76                  | 2,99          | 2,56           | 1,52       | 2,50           |
| <i>Dispersante para análise</i>                          | Poliacrilato de sódio | Poliacrilato de sódio | Poliacrilato de sódio | Nenhum        | Nenhum         | Extram     | Extram         |

Fonte: A autora

Figura 22 - Distribuição dotamanho de partículas da frita moída por 29,8 h com paradas de 10 min em intervalos de 20 min em moinho de alta energia



Fonte: A autora

A distribuição do tamanho de partículas da frita obtida com a moagem foi:  $d_{10} = 0,83 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 1,42 \mu\text{m}$  e  $d_{90} = 2,37 \mu\text{m}$ , com diâmetro médio de  $1,52 \mu\text{m}$ . Ao analisar a figura 22 nota-se a estreita faixa de tamanho de partículas, formando uma distribuição monomodal adequada para o presente estudo, já que pode gerar distribuição homogênea da frita na alumina, evitando-se a concentração localizada de frita.

Atítulo de comparação dos valores citados até o momento, a tabela 11 mostra os dados de distribuição de tamanhos de partículas e área de superfície da frita e das aluminas utilizadas neste trabalho.

O valor da área de superfície das partículas de frita foi de  $8,36 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor similar ao da alumina mais fina, mesmo sendo maior a distribuição de tamanhos de partículas da frita. Tais valores podem ser explicados possivelmente pelo formato mais irregular das partículas de frita.






Tabela 11 - Distribuição de tamanho de partículas e área de superfície dos materiais utilizados

| <i>Material</i>                  | $d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ ) | BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <i>A 16 SG (A<sub>F</sub>)</i>   |                            | 0,5                        | 2,0                        | 8,9                           |
| <i>A 15 SG (A<sub>M</sub>)</i>   | 0,2                        | 1,7                        | 5,7                        | 4,9                           |
| <i>A 3500 SG (A<sub>G</sub>)</i> | 0,3                        | 2,8                        |                            | 1,9                           |
| <i>Frita LZSA</i>                | 0,80                       | 1,42                       | 2,37                       | 8,36                          |

Fonte: A autora e Almatís

A tabela 12 apresenta as temperaturas em que ocorrem o início da sinterização, amolecimento, formação de esfera, meia esfera e fusão.

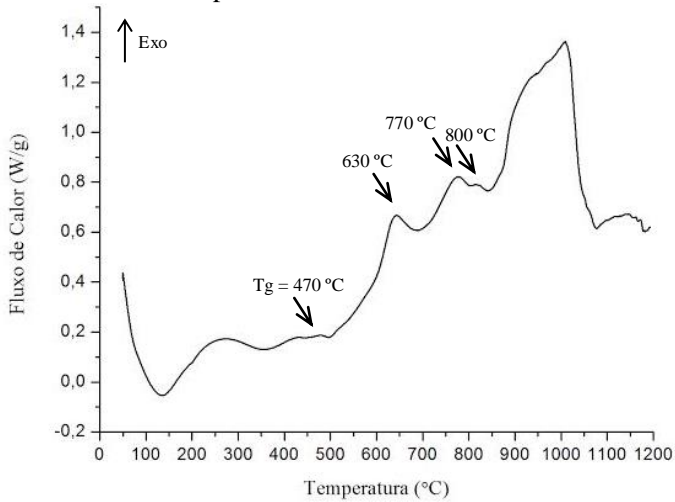
Tabela 12 - Comportamento da frita LZSA durante a sinterização

| <i>Comportamento durante o aquecimento</i>  | <i>Temperatura (°C)</i> |
|---|-------------------------|
|  <i>Sinterização</i> | 548                     |
|  <i>Amolecimento</i> | 840                     |
|  <i>Esfera</i>       | 882                     |
|  <i>Meia esfera</i>  | 932                     |
|  <i>Fusão</i>        | 976                     |

Fonte: A autora

A figura 23 mostra o termograma (DSC) da frita. Montedo (2006) identificou em uma de suas composições de frita que a T<sub>g</sub> ocorreu a 504 °C, valor próximo ao encontrado para a frita utilizada neste estudo, que foi de 470 °C, conforme pode ser visto na figura 23. O menor valor de T<sub>g</sub> encontrado neste estudo está relacionado com pequenas variações na composição da frita LZSA, conforme mostrado na tabela 9. Nota-se na frita utilizada neste estudo a presença em maior percentual de óxidos fundentes como o Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inserido para melhorar o escoamento da frita. Estes óxidos são modificadores de rede na formação de vidros, gerando redução da viscosidade deste, o que permite que a T<sub>g</sub> seja alcançada a temperaturas menores. O baixo valor de T<sub>g</sub> é importante, pois permite a obtenção de uma fase líquida de menor viscosidade na sinterização da alumina, melhorando-se a densificação. Na figura 23 é possível identificar três picos de cristalização a 630, 770 e 800 °C.

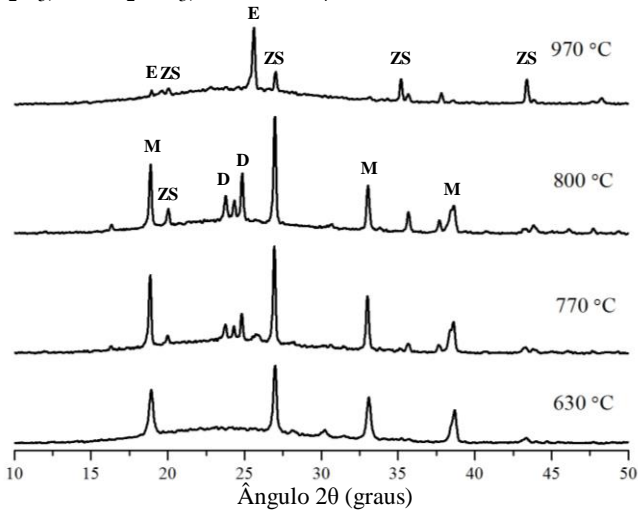
Figura 23- DSC do vidro precursor do vitrocerâmico LZSA



Fonte: A autora

As fases formadas em cada temperatura são apresentadas na figura 24.

Figura 24 - Difratograma de raios X do vidro LZSA tratado termicamente por 30 min a 630, 770, 800 e 970 °C. E: espodumênio- $\beta$ ss, D:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$



Fonte: A autora

As principais fases presentes são:espodumênio-βss(Li<sub>0,6</sub>Al<sub>0,6</sub>Si<sub>2,4</sub>O<sub>6</sub>, arquivo JCPDS nº 21-503, e LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, arquivo JCPDS nº 15-27); Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(arquivo JCPDS nº 24-651),Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(arquivo JCPDS nº 29-828) e ZrSiO<sub>4</sub>(arquivo JCPDS nº 6-266).A 630 °C estão presentes as fases Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> eZrSiO<sub>4</sub>. A fase Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi identificada a partir de 770 °C e se torna mais intensa a 800 °C. A partir de 800 °C,a fase Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissolve-se na alumina formando a fase espodumênio-βss até 970 °C, onde não há mais presença das fases Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>e Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A 976 °C ocorre a fusão, conforme mostrado na tabela 12.

Apesar das fases cristalinas serem destruídas com o aumento da temperatura, conforme pode ser visto no difratograma mostrado na figura 24, a sinterização das amostras será efetuada com resfriamento controlado, permitindo com que essas fases cristalinas sejam novamente formadas. Espera-se que durante o resfriamento, as fases cristalinas mais estáveis, espodumênio-βsse ZrSiO<sub>4</sub>, permaneçam no sistema e permitam a obtenção de tensões compressivas no material, que poderia melhorar a resistência ao desgaste das placas de alumina e vitrocerâmico. De fato, uma vez formadas estas fases mais estáveis, não seriam mais esperadas as formações das fases de lítio menos estáveis e de maior coeficiente de expansão térmica, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

As composições enquanto suspensão foram caracterizadas quanto à densidade, tempo de escoamento e teor de sólido. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 13. É possível perceber que ocorreram pequenas variações no valor de tempo de escoamento, que se deve à introdução do vitrocerâmico na composição.

Tabela 13 - Características das composições enquanto suspensão

| Características                | Composições    |                |                |                 |                 |                  |                  |                    |                    |                    |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                                | A <sub>F</sub> | A <sub>M</sub> | A <sub>G</sub> | A <sub>F5</sub> | A <sub>G5</sub> | A <sub>F15</sub> | A <sub>G15</sub> | A <sub>M10-1</sub> | A <sub>M10-2</sub> | A <sub>M10-3</sub> |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,57           | 1,55           | 1,56           | 1,55            | 1,51            | 1,51             | 1,51             | 1,52               | 1,51               | 1,51               |
| Tempo de escoamento (s)        | 13             | 12             | 12             | 13              | 12              | 12               | 13               | 13                 | 12                 | 12                 |
| Teor de sólidos (%)            | 48             | 48             | 49             | 48              | 46              | 47               | 47               | 47                 | 48                 | 47                 |

Fonte: A autora

## 5.2 CONFORMAÇÃO

A tabela 14 apresenta os dados de densidade a seco das composições. Os valores obtidos das aluminas puras apresentaram-se em concordância com a ficha técnica destes materiais, conforme mostrou a tabela 2. Nota-se que a alumina mais fina apresenta a menor densidade a verde, enquanto o valor mais alto foi obtido com a alumina de tamanho de partícula intermediário. A maneira como as partículas se distribuem para ocupar um espaço depende da distribuição de tamanho das mesmas. Segundo Camargo (1993), partículas pequenas são interessantes para a sinterização, mas não para a conformação. A utilização de partículas finas (0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ ) favorece a sinterização, mediante o aumento da reatividade, entretanto prejudica o empacotamento pela menor fluidez que apresentam (CARMARGO, 1993).

Tabela 14 - Densidade a seco e desvio padrão das amostras prensadas

| % LZSA    | $A_F$                      | $A_M$                      | $A_G$                      |
|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|           | $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ | $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ | $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$ |
| <b>0</b>  | $2,28 \pm 0,02$            | $2,61 \pm 0,01$            | $2,58 \pm 0,02$            |
| <b>5</b>  | $2,08 \pm 0,05$            | -                          | $2,41 \pm 0,02$            |
| <b>10</b> | -                          | $2,14 \pm 0,01$            | -                          |
| <b>15</b> | $1,92 \pm 0,02$            | -                          | $2,03 \pm 0,02$            |

Fonte: A autora

Em se tratando de partículas muito finas, o aumento do atrito interno do sistema, devido ao aumento do número total de contatos, desfavorece o arranjo para ocupação do menor volume aparente, fazendo com que as composições de alumina com menor tamanho de partícula apresentem menor densificação. Este comportamento foi mantido também para as composições com adição de vitrocerâmico. Além disso, colaborou para a diminuição do valor da densidade em relação a alumina pura. Quanto maior o percentual de fritada, menor a densidade a seco das amostras, devido ao menor valor de densidade apresentada pelo vitrocerâmico. Para confirmar esta informação, a picnometria a hélio do pó de vitrocerâmico foi efetuada e apresentou valor médio de  $2,52 \text{ g/cm}^3$ , valor bastante inferior à densidade teórica da alumina que é de  $3,8 \text{ g/cm}^3$ .



### 5.3 DEFINIÇÃO DAS TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO

A partir do estudo da sinterização das composições, foi possível definir a temperatura e o patamar para alcançar o maior valor de densidade relativa e a maior taxa de retração. A tabela 15 apresenta os valores de densidade das aluminas puras sinterizadas com patamares de 4, 7 e 10 h. Com base nestes resultados, ficou definido que a alumina fina seria sinterizada com 4 h de patamar, a alumina média com 7 h e a alumina grossa com 10 h.

Tabela 15– Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )a queimado e desvio padrão das aluminas puras sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4, 7 e 10 h.

| <i>Tempo de sinterização (h)</i> | $A_F$                             | $A_M$                             | $A_G$                             |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>4</b>                         | <b><math>3,55 \pm 0,02</math></b> | $3,02 \pm 0,05$                   | $2,61 \pm 0,00$                   |
| <b>7</b>                         | $3,57 \pm 0,06$                   | <b><math>3,22 \pm 0,02</math></b> | $2,60 \pm 0,04$                   |
| <b>10</b>                        | $3,61 \pm 0,09$                   | $3,29 \pm 0,06$                   | <b><math>2,84 \pm 0,07</math></b> |

Fonte: A autora

É possível identificar que para a composição  $A_F$ , em diferentes patamares, a diferença nos valores de densidade é pequena e está dentro da faixa de desvio padrão, sendo desnecessário o uso de patamar superior a 4 h. Neste caso, o aumento no patamar geraria leve melhoria da densificação, mas aumentaria o tamanho de grão de alumina. Já para as composições  $A_M$  e  $A_G$  existem diferenças significativas entre os valores de densidades, o que justifica a utilização dos patamares mais longos. No caso da composição  $A_M$ , existe diferença de  $0,20\text{ g/cm}^3$  entre os patamares de 4 e 7 h. Considerando-se o desvio padrão de apenas  $0,02\text{ g/cm}^3$  para o patamar de 7 h, observa-se que houve um aumento significativo na densidade de 4h para 7 h; entretanto, a densidade aumentou apenas  $0,07\text{ g/cm}^3$  (desvio padrão de  $0,06\text{ g/cm}^3$ ) utilizando-se patamar de 10 h, isto é, pode-se considerar as densidades para os patamares de 7 e 10 h estatisticamente as mesmas. Já com relação à alumina  $A_G$ , não ocorreu significativa elevação no valor de densidade dos corpos de prova sinterizados a 4 e 7 h. Entretanto, a 10 h de patamar ocorreu significativo aumento da densidade (de  $2,60\text{ g/cm}^3$  a 7 h para  $2,84\text{ g/cm}^3$  a 10 h). A baixa dispersão nos valores de densidade a 10 h de patamar (desvio padrão) demonstra que há, de fato, diferenças nos valores de densidade entre estes dois patamares. É importante salientar que altos valores de patamar, para mesmos valores de densidade, são

evitados neste estudo para que não ocorra demasiado crescimento do grão, que prejudicaria o comportamento da alumina em situações de desgaste.

Avariação da densidade entre as diferentes aluminas se deve aos diferentes tamanhos de partículas médioempregados. De fato, tamanhos de partículas médios menores sinterizam melhor do que maiores; além disso, com o crescimento de grão, estes últimos podem atingir um tamanho médio que reduza significativamente a resistência ao desgaste. Neste sentido, a utilização de material vitrocerâmico pode colaborar com a diminuição da temperatura e do patamar de sinterização, bem como aumento da densificação destas aluminas e melhoria no comportamento em relação ao desgaste.

A quantidade de vitrocerâmico em cada composição ocasionou alterações durante a sinterização. Assim, o estudo da sinterização foi determinante e imprescindível para que cada composição fosse tratada termicamente na condição ideal, permitindo obter-se a melhor densificação com menor crescimento de grão. Inicialmente, cada composição foi sinterizada com maior valor de patamar que consta na tabela 16, utilizando a temperatura de 1600 °C.

Tabela 16—Condições de tratamento térmico e propriedades medidas no estudo de sinterização das composições com vitrocerâmico

| <i>Composição</i>        | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Patamar (h)</i> | <i>Retração linear máxima (%)</i> | <i>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</i> |
|--------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|--|
| <i>A<sub>F</sub>5</i>    | <i>1600</i>             | <i>4</i>           | <i>20,33</i>                      | <i>3,53</i>                                  |
| <i>A<sub>F</sub>5</i>    | <i>1600</i>             | <i>8</i>           | <i>18,14</i>                      | <i>3,63</i>                                  |
| <i>A<sub>G</sub>5</i>    | <i>1600</i>             | <i>7</i>           | <i>12,74</i>                      | <i>3,55</i>                                  |
| <i>A<sub>G</sub>5</i>    | <i>1600</i>             | <i>10</i>          | <i>13,7</i>                       | <i>3,35</i>                                  |
| <i>A<sub>F</sub>15</i>   | <i>1600</i>             | <i>2</i>           | <i>18,26</i>                      | <i>3,27</i>                                  |
| <i>A<sub>F</sub>15</i>   | <i>1468</i>             | <i>3</i>           | <i>18,17</i>                      | <i>3,44</i>                                  |
| <i>A<sub>F</sub>15</i>   | <i>1468</i>             | <i>1,5</i>         | <i>18,5</i>                       | <i>3,06</i>                                  |
| <i>A<sub>G</sub>15</i>   | <i>1600</i>             | <i>0,67</i>        | <i>15,22</i>                      | <i>3,33</i>                                  |
| <i>A<sub>G</sub>15</i>   | <i>1600</i>             | <i>2</i>           | <i>17,16</i>                      | <i>3,36</i>                                  |
| <i>A<sub>G</sub>15</i>   | <i>1600</i>             | <i>3,5</i>         | <i>16,59</i>                      | <i>3,49</i>                                  |
| <i>A<sub>M</sub>10-1</i> | <i>1600</i>             | <i>3</i>           | <i>16,37</i>                      | <i>3,47</i>                                  |
| <i>A<sub>M</sub>10-1</i> | <i>1600</i>             | <i>6</i>           | <i>16,87</i>                      | <i>3,48</i>                                  |
| <i>A<sub>M</sub>10-1</i> | <i>1600</i>             | <i>9</i>           | <i>16,76</i>                      | <i>3,50</i>                                  |

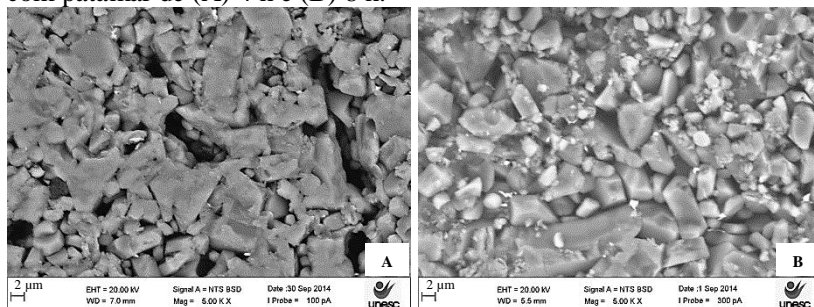
Fonte: A autora

Em uma análise inicial dos dados, notou-se que a retração das composições atingiu o valor máximo com tempo menor do que o patamar utilizado; então optou-se por sinterizar novamente cada composição com patamar reduzido. Um comportamento que não seguiu esse padrão foi percebido na composição  $A_{F15}$  sinterizada a 1600 °C. Avaliando-se a curva de sinterização desta composição, a retração máxima de 18,17% foi obtida a temperatura de 1468 °C; após esta temperatura, a amostra sofreu pequena expansão. Logo, para esta composição, a temperatura de sinterização foi reduzida para 1468 °C, pois a utilização de 15% de vitrocerâmico associada ao pequeno tamanho de grão desta alumina agiram de maneira eficaz quanto a energia necessária para a sinterização.

Assim, para definição da melhor condição de sinterização, fez-se a análise individual de cada composição sinterizada em suas respectivas condições de tempo e temperatura, avaliando-se a retração linear, a densidade aparente e a microestrutura (micrografias do MEV).

A figura 25 apresenta as micrografias dos corposdeprova da composição  $A_{F5}$ , sinterizados com 4 h (A) e 8 h (B) de patamar. Houve um pequeno aumento de densidade com o aumento do patamar de 4 para 8 h; entretanto, ao avaliar as imagens da microestrutura, notou-se a presença de grãos menores na amostra sinterizada com 4 h de patamar. Grãos alongados estão presentes em ambas as amostras, contudo há uma maior concentração de grãos mais finos na amostra sinterizada com patamar menor, o que não é percebido na figura 25 (B). Logo, a condição para sinterização da amostra  $A_{F5}$  foi de 1600 °C com patamar de 4 h.

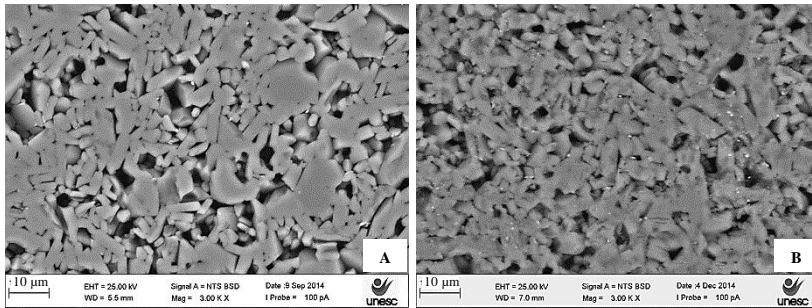
Figura 25 - Micrografias das composições  $A_{F5}$  sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 4 h e (B) 8 h.



Fonte: A autora

Foi observada redução da densidade da composição  $A_{G5}$ , alumina grosseira com 5% de vitrocerâmico, com o aumento do patamar de sinterização. Analisando-se as micrografias, figura 25, há maiores tamanhos de grãos, e o fenômeno de coalescência, que por sua vez gerou porosidade intergranular na amostra sinterizada com patamar de 10 h.

Figura 26 - Micrografias das composições  $A_{G5}$  sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 7 h e (B) 10 h.

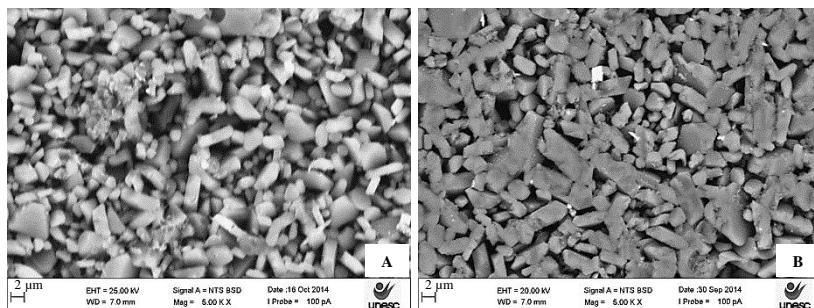


Fonte: A autora

Os poros da amostra (B) são arredondados e aparecem em maior quantidade quando comparada com a imagem 26 (A), o que resulta na maior densidade obtida com a amostra sinterizada com patamar menor. Alguns espaços vazios que são notados na imagem 26 (A) não representam porosidade, mas sim material que foi arrancado durante o processo de preparação da amostra. Levando em consideração a maior densidade e menor tamanho de grãos da amostra sinterizada, a composição  $A_{G5}$  foi sinterizada a 1600 °C com patamar de 7 h.

A formulação  $A_{F15}$  sofreu tratamento térmico a 1600 °C; contudo, o valor de máxima retração ocorreu a 1468 °C com posterior expansão na temperatura máxima programada, o que gerou baixa densidade, 3,27 g/cm<sup>3</sup>. Assim, o material foi novamente sinterizado a 1468 °C com patamar de 3 h, gerando densidade de 3,44 g/cm<sup>3</sup>. Para se certificar se este patamar seria de fato necessário, uma nova sinterização com patamar de 1,5 h foi efetuada. Entretanto, a densidade foi baixa, alcançando o valor de 3,06 g/cm<sup>3</sup>. Conforme mostrada na figura 27, mesmo que a microestrutura da amostra (A), sinterizada com patamar de 1,5 h apresente grãos levemente mais finos, o patamar escolhido para o tratamento térmico desta composição foi de 3 h, devido ao maior valor de densidade alcançado.

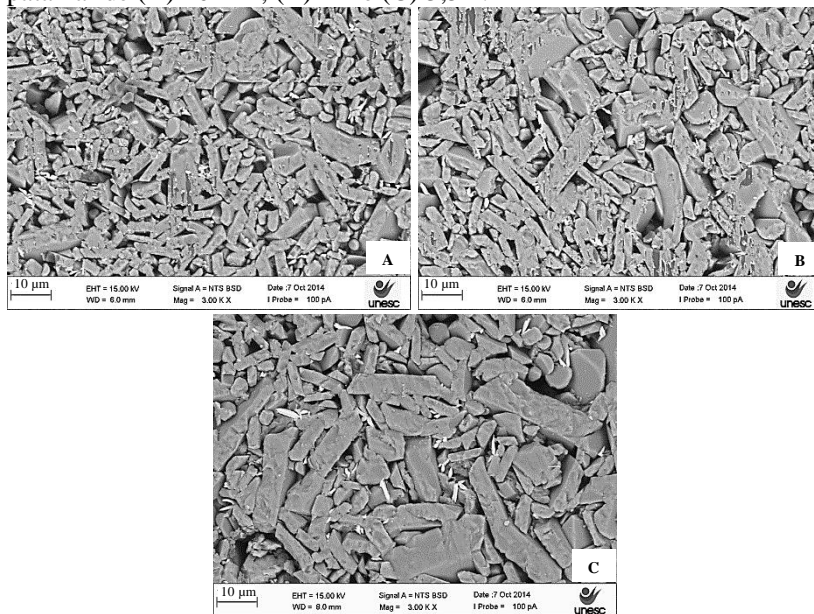
Figura 27 - Micrografias das amostras  $A_{F15}$  sinterizadas a  $1468^{\circ}\text{C}$  com patamar de (A) 1,5 h e (B) 3 h.



Fonte: A autora

A figura 28 apresenta as micrografias da amostra  $A_{G15}$  sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$ , com patamares de 40 min, 2 e 3,5 h.

Figura 28 - Micrografias das amostras  $A_{G15}$  sinterizadas a  $1600^{\circ}\text{C}$  com patamar de (A) 40 min, (B) 2 h e (C) 3,5 h.



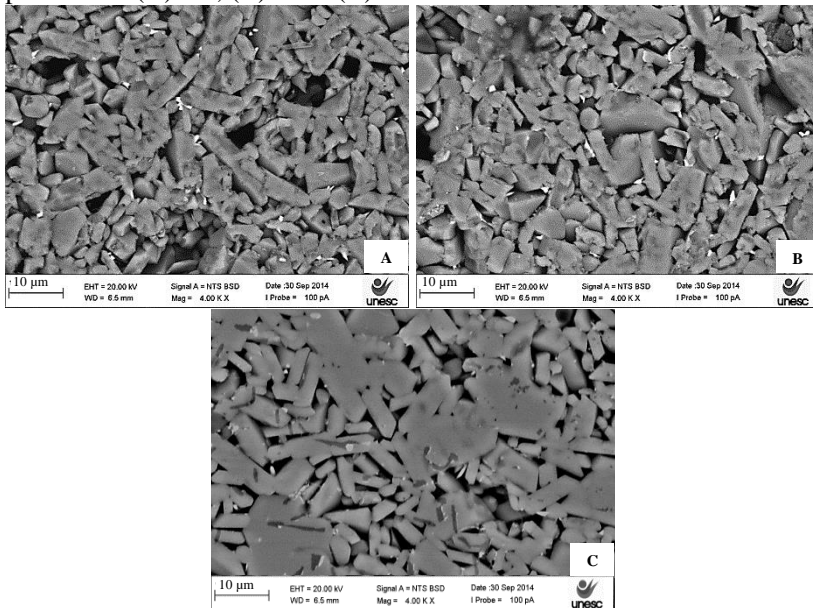
Fonte: A autora

A composição A<sub>G</sub>15, mesmo com 15% de vitrocerâmico, não apresentou redução da temperatura de sinterização, devido ao tamanho de partícula da alumina, que sendo maior, dificulta o processo de densificação. Analisando-se a figura 28 da microestrutura e os valores de densidade, decidiu-se utilizar o patamar de 40 min para se evitar o crescimento excessivo de grãos.

É possível notar que as microestruturas das amostras sinterizadas a 1600 °C por 40 min e por 2 h são praticamente as mesmas, em concordância com as medidas de Dap (Tabela 16). Entretanto, para patamar de 3,5 h, pode-se observar aumento do tamanho de grão. Sendo conhecido que o tamanho de grão tem forte influência sobre as propriedades de desgaste da alumina, optou-se nesta situação em sinterizar a amostra com menor patamar, apesar do aumento na Dap a 3,5 h em relação à Dap a 2 h.

A composição referente ao ponto central do planejamento estatístico, A<sub>M</sub>10, foi sinterizada com patamares de 3, 6 e 9 h. E as micrografias são apresentadas na figura 29.

Figura 29 - Micrografias das amostras A<sub>M</sub>10 sinterizadas a 1600 °C com patamar de (A) 3 h, (B) 6 h e (C) 9 h.



Fonte: A autora

Conforme pode ser visto na tabela 16, os valores das densidades mantiveram-se muito próximos, bem como os valores de retração linear. Desta forma, a condição de sinterização escolhida foi 1600 °C com patamar de 3 h, para que seja evitado o crescimento de grão, ocasionado pelo aumento do patamar.

Nota-se em todas as micrografias apresentadas a ausência do material vitrocerâmico, já que as amostras sofreram ataque químico, que retira esta fase do material.

Com as avaliações efetuadas, definiram-se as temperaturas e tempos de sinterização apresentados na tabela 8. Em termos gerais a alumina grosseira necessita de patamar mais longo. Com a adição de 5% de vitrocerâmico, a temperatura e o patamar são mantidos para a alumina fina, e há redução do patamar da alumina grosseira. Já a adição de 15% de vitrocerâmico teve efeito significativo sobre a sinterização da alumina fina, que reduziu a temperatura de sinterização para 1468 °C, com patamar curto. Para a alumina grosseira, mesmo não havendo diminuição da temperatura de sinterização, o patamar foi reduzido de 10 h para 40 min, refletindo significativa redução no tempo de sinterização. As formulações referentes ao ponto central do planejamento estatístico também apresentaram diminuição de 4 h no tempo de queima. Esse resultado reflete a importância que a sinterização com fase líquida apresenta em nível de ganhos energéticos e tecnológicos, reduzindo o tempo necessário de processamento da alumina.

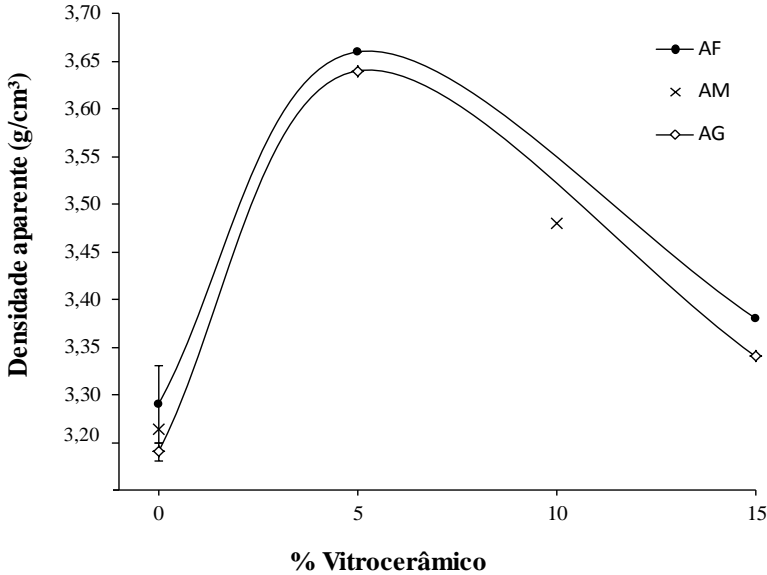
## 5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS COMPOSIÇÕES APÓS A SINTERIZAÇÃO

### 5.4.1 Densidade a queimado, percentual de densificação e porosidade

A figura 30 apresenta o gráfico das densidades das composições sinterizadas. Os resultados relacionam-se com a microestrutura obtida.

As aluminas puras apresentaram baixa densidade aparente, devido à porosidade bastante elevada, conforme apresentada na tabela 17. Para as composições com adição de vitrocerâmico, a fase líquida formada durante a sinterização, preencheu os poros abertos e aumentou as ligações entre as partículas de alumina resultando em maiores valores de densificação. A densidade das composições com 5% de vitrocerâmico apresentaram considerável aumento em relação às aluminas puras.

Figura 30 - Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) das composições sinterizadas



Fonte: A autora

Como esperado, a densidade obtida com a composição referente ao ponto central, com 10% de adição de vitrocerâmico apresentou densidade intermediária, entre as demais composições com 5 e 15% de LZSA. O ponto central está abaixo da linha da alumina grossa possivelmente por uma distribuição de tamanhos de partícula semelhante à  $A_G$ .

O aumento para 15% de vitrocerâmico resultou em diminuição no valor de densidade aparente, que deve-se, ao menor valor da densidade que a fritada LZSA apresenta,  $2,52 \text{ g}/\text{cm}^3$ , em comparação com a alumina,  $3,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Essa informação pode ser comprovada com a avaliação dos dados de densidade relativa do material, mostrados na tabela 17.

A densidade relativa das composições com vitrocerâmico alcançou valores acima de 95%, exceto a composição  $A_G15$ . Apesar da menor densidade aparente das composições com 15% de vitrocerâmico, a densificação destas foi de 95,7 e 94,6% para as corridas experimentais com aluminas de tamanho de partícula fina e grosseira, respectivamente. As composições com 5% de vitrocerâmico apresentaram os maiores valores de densificação, 98,8 e 98,2%, demonstrando a eficácia que a adição desta segunda fase gera no processo de sinterização. Em



concordância, os dados de porosidade estimada demonstram que a sinterização com fase líquida exerce papel fundamental no processo de preenchimento da porosidade, que por sua vez tem forte influência na deterioração de diversas propriedades mecânicas. Para um mesmo percentual de vitrocerâmico, os valores mais elevados de densidade foram obtidos para a alumina de granulação fina, seguindo comportamento conhecido (ROY et al., 2007).

Tabela 17 - Densidade estimada ( $\text{g/cm}^3$ ), densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), densificação (%) e porosidade (%) das composições

| <i>Composição</i> | <i>Densidade<br/>Estimada (<math>\text{g/cm}^3</math>)</i> | <i>Densidade<br/>Aparente (<math>\text{g/cm}^3</math>)</i> | <i>Densificação<br/>(%)</i> | <i>Porosidade<br/>(%)</i> |
|-------------------|--|--|-----------------------------|---------------------------|
| $A_F$             | 3,8  | 3,29   | 86,6                        | 13,4                      |
| $A_M$             | 3,8  | 3,26   | 85,8                        | 14,2                      |
| $A_G$             | 3,8  | 3,24   | 85,3                        | 14,7                      |
| $A_{F5}$          | 3,7  | 3,66   | 98,8                        | 1,2                       |
| $A_{G5}$          | 3,7  | 3,64   | 98,2                        | 1,8                       |
| $A_{F15}$         | 3,5  | 3,38   | 95,7                        | 4,3                       |
| $A_{G15}$         | 3,5  | 3,34   | 94,6                        | 5,4                       |
| $A_{M10}$         | 3,6  | 3,48   | 96,2                        | 3,8                       |

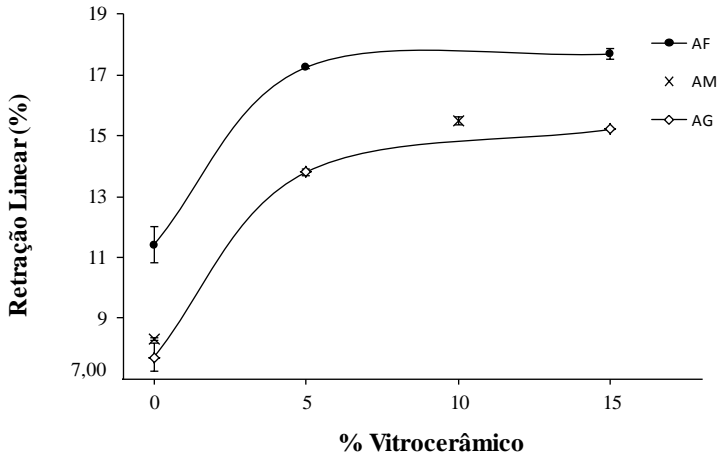
Fonte: A autora

### 5.4.2 Retração linear (RL)

A retração linear das composições aumenta com o percentual de vitrocerâmico adicionado, conforme apresenta a figura 31. A alumina fina, apresentou maior RL devido a maior reatividade, que facilita o processo de sinterização, em relação à alumina de tamanho de partícula grossa.

Os valores de retração das aluminas puras ficaram abaixo dos números conhecidos, sendo que 11% foi o maior resultado alcançado com a alumina fina, que demonstra que a temperatura de 1600 °C, considerada alta, é insuficiente para causar densificação neste material. Assim a utilização de vitrocerâmico torna-se uma alternativa, tecnológica, que permite a obtenção de aluminas densas com temperaturas e patamares inferiores aos usualmente praticados.

Figura 31 - RL (%) das composições



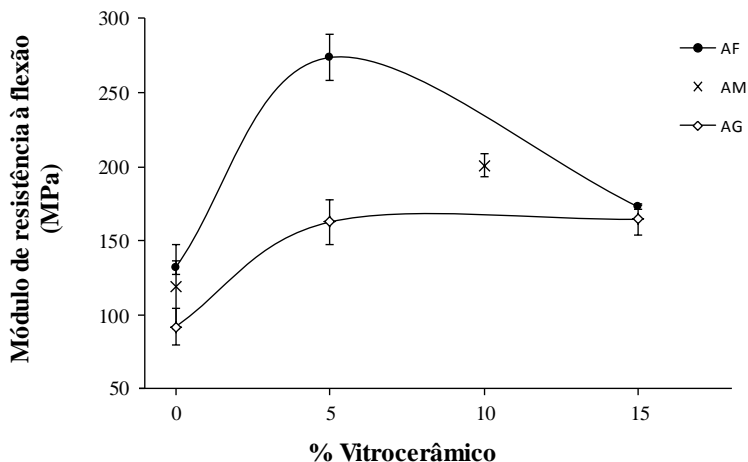
Fonte: A autora

### 5.4.3 Módulo deresistência à flexão (MRF) e módulo de elasticidade (E)

Em consequência do processo de densificação, houve aumento significativo na resistência mecânica das composições com 5% de vitrocerâmico em relação às composições de alumina pura. Principalmente quando utilizou-se a alumina fina, que resultou em MRF de 273 MPa. Já com o aumento do percentual desta segunda fase, as resistências dos corpos de prova decaíram. Conforme mostra a figura 32.

As composições com 10 e 15% de vitrocerâmico apresentaram porosidade superior àquelas com 5%, o que pode ter colaborado com a diminuição do valor de resistência mecânica à flexão, já que como conhecido esta propriedade é prejudicada com o aumento da porosidade. Entretanto, é possível que as propriedades em particular do sistema vitrocerâmico LZSA estejam influenciando de maneira mais significativa sobre este resultado, já que conforme estudado por Montedo (2006), a resistência à flexão mecânica deste material está em torno de 45 MPa, alta para este tipo de material, embora inferior ao que se obtém com a alumina pura.

Figura 32–MRFdas composições



Fonte: A autora

Além da resistência à flexão, o módulo de elasticidade do material cerâmico também está sujeito a mudanças em função de sua porosidade. O aumento da fração de porosidade de um corpo cerâmico deve levar a diminuição na rigidez, o que provoca queda no módulo de elasticidade. A figura 33 apresenta os resultados de módulo de elasticidade e porosidade obtidos com as diferentes composições.

Nota-se o módulo de elasticidade e a porosidade apresentaram comportamento inverso. Para as composições com maior módulo de elasticidade a porosidade foi menor. A relação entre essas propriedades está descrita na equação 11 (COBLE e KINGERY, 1956 apud CALLISTER, 2008).

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad Eq. (11)$$

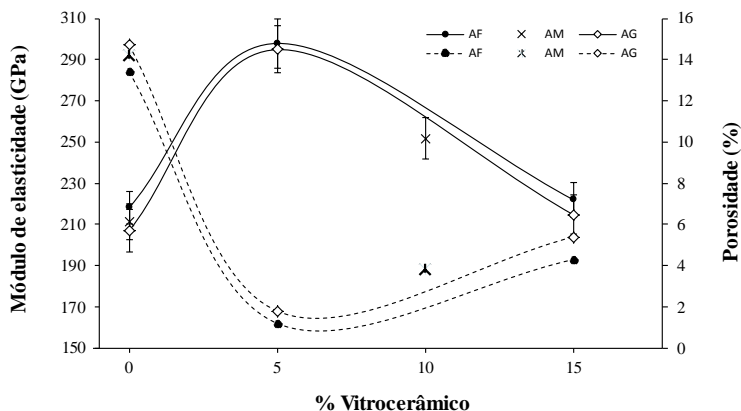
Onde:

$E_0$  = módulo de elasticidade teórico, sem porosidade (GPa);

$E$  = módulo de elasticidade do material (GPa);

$P$  = porosidade (fração volumétrica).

Figura 33 - Módulo de elasticidade (E) e porosidade das composições



Fonte: A autora

O módulo de elasticidade diminui com o aumento da porosidade. Os melhores resultados foram obtidos para as composições com vitrocerâmico, que apresentaram maior densificação. O fechamento dos poros através da fase vítrea aumentou o módulo de elasticidade, já que a porosidade de módulo elástico nulo, foi preenchida, conforme ocorreu nas composições com adição de 5% de vitrocerâmico. A diminuição da porosidade pela utilização do vitrocerâmico teve efeito menor no módulo de elasticidade do que se a porosidade fosse diminuída pela maior densificação da alumina, para as composições com 15% de vitrocerâmico. Isso se deve ao fato de que o módulo de elasticidade da fritada LZSA, medido em peça sinterizada a 770 °C, apresenta valor de 25,57 GPa, muito inferior ao da alumina. Assim, o aumento do percentual de vitrocerâmico colabora para a diminuição desta propriedade nas composições AF15 e AG15, que justifica a queda dos valores de MRF, para estas mesmas formulações. Isso ocorre já que em materiais frágeis, como os cerâmicos, a tensão aplicada sobre o material gera pequena deformação, seguida de ruptura; logo, para um menor módulo de elasticidade, a tensão aplicada até que haja a ruptura do material também diminui.

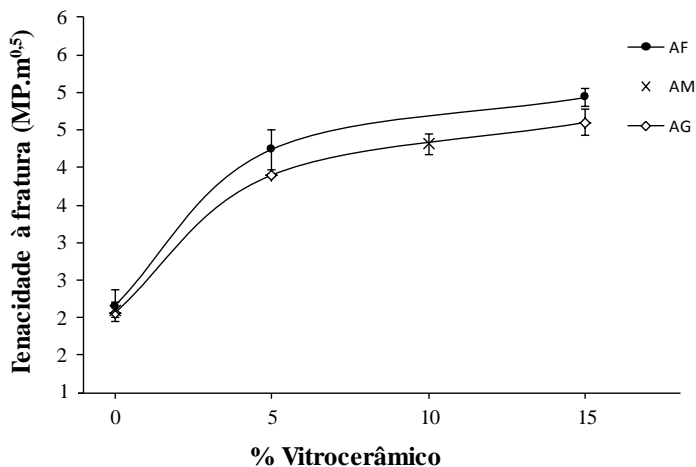
O tamanho de partícula da alumina utilizada não tem efeito significativo sobre o módulo de elasticidade das composições para qualquer adição de vitrocerâmico e para as aluminas puras.

#### 5.4.4 Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ); Energia de fratura ( $\gamma$ ) e tamanho de defeito natural ( $a$ )

Não é possível tratar resistência mecânica, tenacidade à fratura e energia de fratura como variáveis independentes, quando deseja-se obter materiais de alta resistência ao desgaste. É esperado que composições com elevada tenacidade à fratura apresentem menores taxas de desgaste, uma vez que o dano causado pelo impacto do material erodente gera deformação plástica, microtrincamento e microruptura do material, que podem estar associados às propriedades de MRFe tenacidade. A figura 34 apresenta os resultados de  $K_{IC}$  das composições estudadas.

Há aumento da tenacidade à fratura com a introdução do material vitrocerâmico, conforme mostra a figura 34.

Figura 34 - Tenacidade à fratura das composições



Fonte: A autora

Os valores de  $K_{IC}$  das composições com vitrocerâmico são maiores do que aqueles conhecidos para alumina pura. Segundo Lubeet al. (2007), a tenacidade à fratura da alumina é 3,8 MPa.m<sup>0,5</sup>. Marques (2006) cita que a tenacidade à fratura de uma alumina sinterizada com densidade relativa de 99,5% varia entre 3,85 e 3,95 MPa.m<sup>0,5</sup>. Os valores obtidos com a alumina fina foram 4,24 e 4,93 MPa.m<sup>0,5</sup> para as composições com 5 e 15% de vitrocerâmico, respectivamente, enquanto

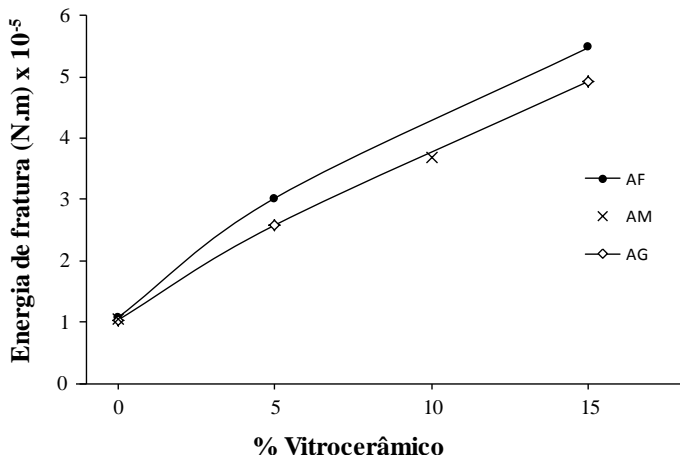
que para a alumina grossa foram 3,9 e 4,6 MPa.m<sup>0,5</sup> para a mesma adição da frita LZSA.

A diferença dos valores de  $K_{IC}$ , entre as composições com vitrocerâmico, é baixa considerando o desvio padrão. Entretanto, melhora obtida no valor da tenacidade à fratura das composições com 15% de vitrocerâmico, pode estar relacionado ao maior volume de vitrocerâmico presente, que estaria absorvendo a carga aplicada no material.

Um dos principais desafios dos materiais cerâmicos é o aumento da tenacidade à fratura, que permite a obtenção de um material menos frágil. A utilização de vitrocerâmico em cerâmica de alumina demonstra ser uma alternativa viável, que gerou excelentes valores de  $K_{IC}$ , como o valor obtido com a alumina fina com 15% de vitrocerâmico que foi de 4,93 MPa.m<sup>0,5</sup>.

A energia de fratura aumenta com o aumento do percentual de vitrocerâmico, para qualquer tamanho de partícula de alumina, conforme mostra a figura 35. Este resultado está relacionado à maior rugosidade apresentada pelas composições com vitrocerâmico.

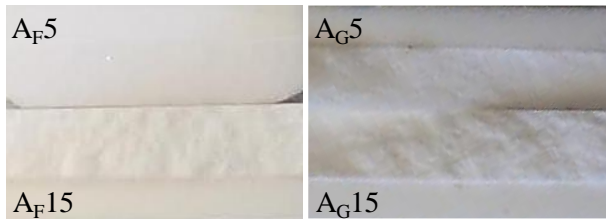
Figura 35 - Energia de fratura das composições



Fonte: A autora

A figura 36 apresenta as imagens comparativas das composições A<sub>F</sub>5, A<sub>F</sub>15, A<sub>G</sub>5 e A<sub>G</sub>15, onde nota-se que as composições com 15% de vitrocerâmico são muito mais rugosas do que aquelas com 5%.

Figura 36-Rugosidade das composições

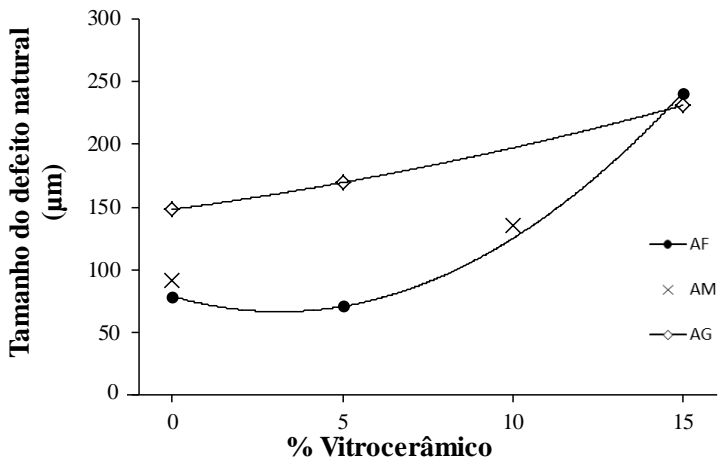


Fonte: A autora

Quanto mais rugoso o material, maior é a área de contato gerada entre as partículas, sendo necessário romper mais ligações. Isso faz com que o material apresente maior energia de fratura. Desta forma, a rugosidade também deve ter contribuído para reduzir o valor de módulo de elasticidade obtido com as formulações com 15% de vitrocerâmico.

Os valores de tamanho de defeito natural das composições são apresentados na figura 37. O tamanho de partícula inicial da alumina foi o fator que causou maior interferência nos resultados de tamanho de defeito natural obtidos com a alumina pura e com a composição  $A_F5$ . O tamanho do defeito é maior para a alumina  $A_G$  até adição de 5% de vitrocerâmico. Este resultado que pode estar associado a uma densificação menos homogênea da alumina  $A_G$ .

Figura 37 - Tamanho de defeito natural das composições



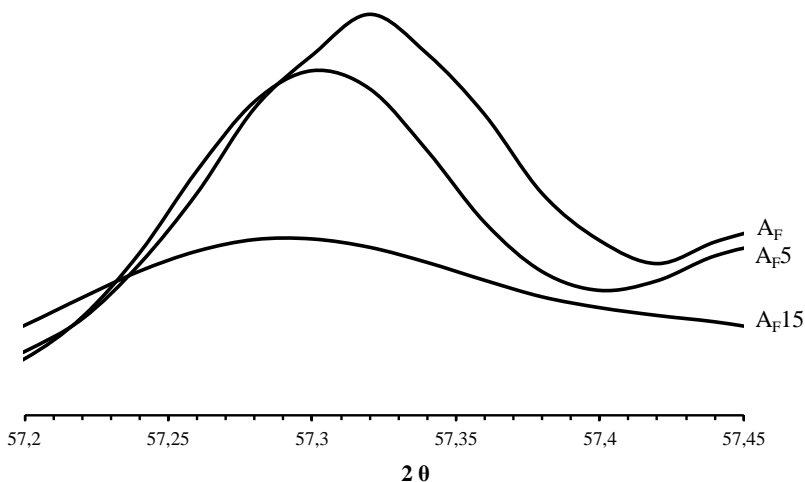
Fonte: A autora

Acima de 5% de vitrocerâmico, o defeito natural gerado no material está associado à quantidade de vitrocerâmico independentemente do tipo de alumina utilizada.

#### 5.4.5 Avaliação das tensões existentes entre a alumina e o vitrocerâmico

As tensões geradas entre a alumina e o vitrocerâmico foram estimadas a partir do deslocamento do pico do difratograma das composições. Esta técnica foi também utilizada por De Noni Jr. (2007). A figura 38 apresenta os dados de DRX das composições  $A_F$ ,  $A_{F5}$  e  $A_{F15}$ .

Figura 38 - Difratogramas das composições  $A_F$ ,  $A_{F5}$  e  $A_{F15}$



Fonte: A autora

O deslocamento do pico das composições com adição de vitrocerâmico ocorre para a esquerda, e é intensificado com o aumento do percentual do vitrocerâmico. O deslocamento para este sentido demonstra que o vitrocerâmico está sob compressão por parte da alumina, devido ao menor coeficiente de expansão térmica que o vidro LZSA apresenta quando comparado à alumina. Este comportamento foi mantido para as demais composições com diferentes aluminas.



A partir da construção do gráfico das demais composições foi possível obter o valor do ângulo referente a cada pico. O deslocamento do pico de difração de raio X é obtido mediante ao aumento da distância interplanar ( $d$ ) causado na alumina, conforme apresenta a tabela 18.

Os valores de ângulo referente ao pico do difratograma para as três aluminas puras foram idênticos, o que demonstra que o ensaio apresenta precisão para esta medição. O deslocamento percebido com  $A_{F5}$  foi menor do que com  $A_{F15}$ , devido a maior quantidade de vitrocerâmico nesta última composição. Já para a composição  $A_G$ , não houve deslocamento para o menor percentual de vitrocerâmico, e a diferença entre o ângulo da alumina  $A_G$  e  $A_{G15}$  foi menor. Isto está relacionado à menor rigidez do vitrocerâmico em relação à alumina.

Tabela 18- Valor do ângulo  $2\theta$  obtido com DRX, distância interplanar e deformação sofrida por cada composição

| <i>Composição</i> | <i><math>2\theta</math></i> | <i><math>d</math> (Å)</i> | <i>Deformação</i> |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------|
| $A_F$             | 57,32                       | 1,6061                    | 0                 |
| $A_G$             | 57,32                       | 1,6061                    | 0                 |
| $A_M$             | 57,32                       | 1,6061                    | 0                 |
| $A_{F5}$          | 57,30                       | 1,6066                    | 0,00032           |
| $A_{F15}$         | 57,29                       | 1,6068                    | 0,00048           |
| $A_{G5}$          | 57,32                       | 1,6061                    | 0                 |
| $A_{G15}$         | 57,31                       | 1,6063                    | 0,00016           |
| $A_{M10}$         | 57,31                       | 1,6063                    | 0,00016           |

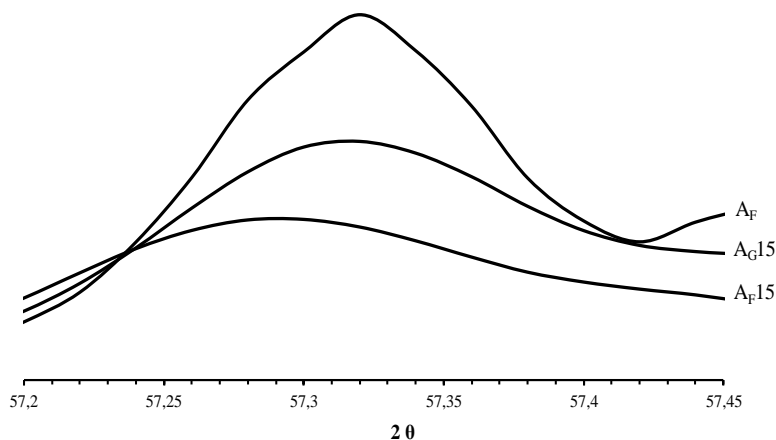
Fonte: A autora

Quando o vitrocerâmico é adicionado em alumina de granulação fina, é possível que este apresente maior capacidade para exercer tensões sobre a alumina do que quando o tamanho de partícula é grosseiro, já que a rigidez da alumina é superior à do vitrocerâmico. Por esse motivo, não houve diferença entre o pico gerado com  $A_G$  e com  $A_{G5}$ . O deslocamento ocorrido com a  $A_{M10}$  também foi menor do que com a  $A_{F5}$  e  $A_{F15}$ , possivelmente pelo mesmo motivo. É importante salientar que as diferenças apresentadas são pequenas. Outra informação relevante está relacionada à dissolução da alumina na fase líquida. A diminuição da intensidade do pico da alumina, apresentada na figura 38 e 39, demonstra que a alumina está sendo dissolvida na fase líquida.

Tanto o percentual de vitrocerâmico quanto o tamanho de partícula colaboram para que ocorra a dissolução da alumina. Conforme

mostra a figura 39, para uma mesma fração volumétrica de vitrocerâmico, alumina de granulação fina apresenta intensidade de pico menor quando comparada à alumina de granulação grosseira A<sub>G</sub>15. Essa maior interação entre a alumina fina e o vitrocerâmico pode refletir em mudanças microestruturais, que possam justificar comportamentos mecânicos destas composições.

Figura 39 - Difração de raios X das composições A<sub>F</sub>, A<sub>G</sub>15 e A<sub>F</sub>15



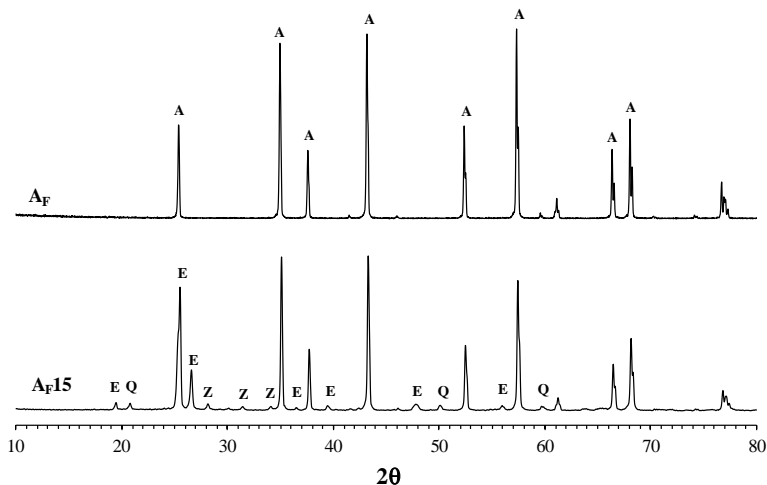
Fonte: A autora

#### 5.4.6 Fases cristalizadas pelo vitrocerâmico

O estudo das fases cristalinas formadas pela adição de vitrocerâmico se fez com a composição A<sub>F</sub>15. A figura 40 apresenta os difratogramas, comparando a alumina pura à composição com adição de vitrocerâmico.

Montedo (2006) utilizou sistema LZSA em seu estudo, e identificou a presença das fases majoritárias espodumênio-β<sub>ss</sub> e silicato de zircônio. A composição A<sub>F</sub> apresentou os picos referentes à alumina. Na composição A<sub>F</sub>15 foram identificadas a formação de quartzo-α (SiO<sub>2</sub>), zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e espodumênio-β<sub>ss</sub> (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4-10SiO<sub>2</sub>).

Figura 40 - Difratograma de raios X das amostras A<sub>F</sub> e A<sub>F</sub>15. E: espodumênio-β<sub>ss</sub>, Q: SiO<sub>2</sub>, Z: ZrO<sub>2</sub>.

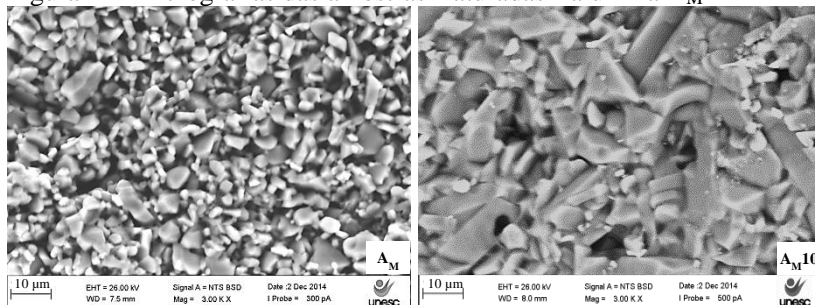


Fonte: A autora

### 5.4.7 Análise microestrutural

As micrografias referentes às amostras fraturadas  $A_M$  e  $A_{M10}$  são apresentadas na figura 41. Os resultados obtidos até o momento demonstram que esta composição seguiu o comportamento esperado, com propriedades intermediárias entre as composições  $A_{F5}$ ,  $A_{F15}$ ,  $A_{G5}$  e  $A_{G15}$ . A microestrutura da composição  $A_{M10}$  se assemelha a  $A_{G15}$ . Isto justifica as similaridades entre propriedades mecânicas destas composições.

Figura 41- Micrografias das amostras fraturadas - alumina  $A_M$

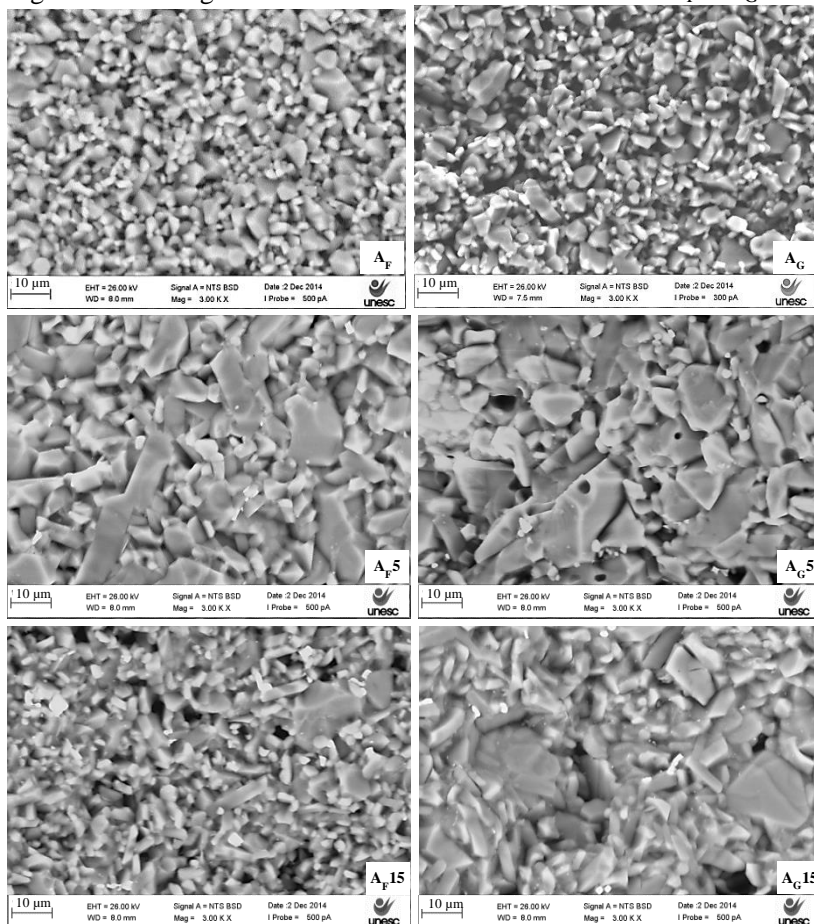


Fonte: A autora

A figura 42 apresenta as micrografias das composições de alumina fina e grossa fraturadas. As composições obtidas com alumina

finas são apresentadas na primeira coluna, enquanto com alumina grossa, na segunda. O vitrocerâmico está homogeneamente disperso no material. A composição A<sub>F5</sub> apresenta menor porosidade quando comparada com as demais, o que se reflete na maior densidade aparente alcançada.

Figura 42- Micrografias das amostras fraturadas - alumina A<sub>F</sub> e A<sub>G</sub>



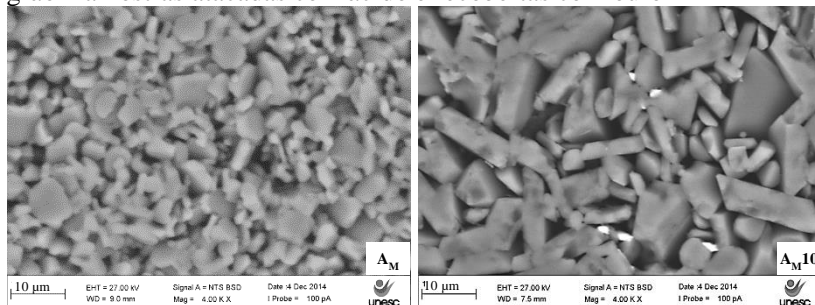
Fonte: A autora

Notam-se variações morfológicas entre as composições referentes ao percentual de vitrocerâmico introduzido. Apesar da fase

líquida encobrir os grãos de alumina, a presença de poros é maior para as composições com 15% de vitrocerâmico.

A avaliação do tamanho dos grãos de alumina foi obtida com as amostras polidas e submetidas à ataque químico, já que, como visto nas micrografias anteriores, o vitrocerâmico dificulta a identificação do formato dos grãos de alumina. As micrografias das composições com alumina de tamanho de partícula média  $A_M$  são apresentadas na figura 43. A figura 44 apresenta as micrografias das composições  $A_F$  e  $A_G$ , respectivamente apresentadas na primeira e segunda coluna.

Figura 43 - Micrografias alumina  $A_M$  para avaliação do tamanho de grão – amostras atacadas com ácido e recobertas com ouro

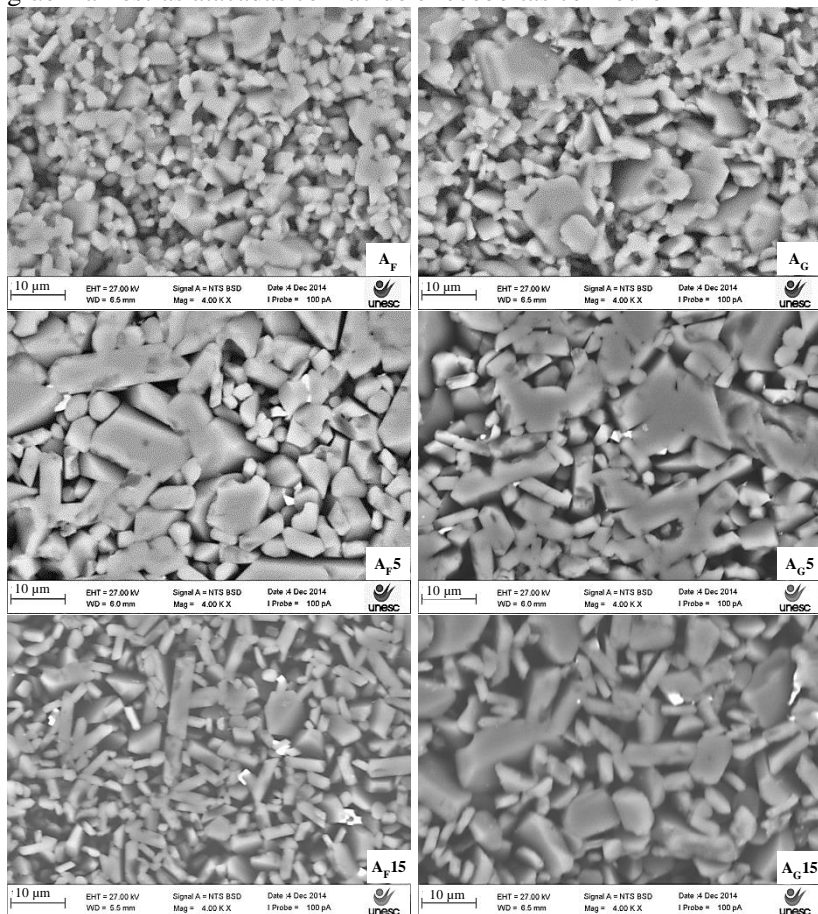


Fonte: A autora

A morfologia é influenciada pela composição química das fases intergranulares, na presença de sinterização com fase líquida, e pode alterar de maneira significativa as propriedades mecânicas da alumina. (GOSWAMI, et al., 2000a; GOSWAMI, et al., 2000b; GOSWAMI; DAS, 2000). É perceptível variações de morfologia ao comparar as aluminas puras com as que apresentam vitrocerâmico. Grãos alongados são observados na microestrutura das composições com 5 e 15% de vitrocerâmico, independente do tamanho de partícula da alumina. A presença de grãos alongados pode atuar como reforço na microestrutura e de fato colabora para o aumento da tenacidade à fratura (BECHER, 1991; TERHECI, 1997; GOSWAMI; DAS, 2000; GOSWAMI, et al., 2000<sup>a</sup>; WU et al. 2003). Como mostram as micrografias, a amostra  $A_{F15}$  apresentou maior volume de grãos alongados, em concordância com os resultados melhorados de  $K_{IC}$  para estas composições. A maior presença destes grãos na composição  $A_{F15}$  pode estar associada à dissolução da alumina na fase líquida, conforme mostraram as difrações de raios X, seguida de recristalização. Este processo é facilitado pelo

maior percentual de vitrocerâmico associado ao menor tamanho de partícula. Além disso, a sinterização a temperatura mais baixa, na presença de fase líquida, pode ter suprimido o crescimento excessivo dos grãos. (GOSWAMI; DAS, 2000).

Figura 44 - Micrografias alumina  $A_F$  e  $A_G$  para avaliação do tamanho de grão – amostras atacadas com ácido e recobertas com ouro



Fonte: A autora

Mesmo com a presença de grãos alongados em sua microestrutura, as composições com 5% de vitrocerâmico, apresentaram

maior volume de grãos com formato equiaxiais e grosseiros. É conhecido que morfologia equiaxial melhora as propriedades de desgaste da alumina (GOSWAMI, et al., 2000a). A microestrutura da composição  $A_G15$  assemelha-se as composições com 5% de vitrocerâmico, com tamanhos de grãos superiores aos identificados na composição  $A_F15$ , e morfologia equiaxial.

A tabela 19 apresenta os valores de tamanho de grãos medidos de cada composição por microscopia. Na tabela, a *amplitude* representa a faixa entre as médias das medidas dos grãos finos e grosseiros, enquanto que o *valor médio* representa a média das medidas dos grãos medianos.

A alumina  $A_G$  apresentou tamanho de grão maior que a alumina  $A_F$ , como esperado, já que o tamanho de partícula da primeira é maior. Contudo, as amostras  $A_F5$  e  $A_G5$ , com menor percentual de vitrocerâmico, apresentaram tamanho de grão superior às aluminas  $A_F$ ,  $A_G$ ,  $A_F15$  e  $A_G15$ .

Tabela 19–Valor médio dos tamanhos dos grãos medidos por MEV

| % Vitrocerâmico | Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) - Amplitude (valor médio) |                   |                    |
|-----------------|---|-------------------|--------------------|
|                 | $A_F$   | $A_M$             | $A_G$              |
| 0               | 0,97-7,27 (3,10)  | 1,56-8,93 (5,66)  | 1,80-11,96 (6,39)  |
| 5               | 2,99-37,16 (15,05)  |                   | 2,92-36,69 (16,14) |
| 10              |   | 3,43-19,33 (7,22) |                    |
| 15              | 1,51-11,57 (5,81)   |                   | 2,86-19,21 (6,25)  |

Fonte: A autora

A formação de fase líquida dissolve a alumina, como confirmado pela difração de raios X. Com o progresso da sinterização, a fase líquida se torna mais rica em alumina. O excesso de alumina na fase líquida pode precipitar sobre os grãos de alumina, conduzindo ao seu crescimento. Assim, a fase líquida atua como um meio de transporte de matéria (difusão) no processo de sinterização, que continua em duas vias, alguns grãos desaparecendo, enquanto outros são formados às suas custas (GOSWAMI et al., 2001). Estima-se que a sinterização para as composições com baixo percentual de vitrocerâmico inicie em fase líquida e, após a dissolução da alumina, o processo conclua-se como sinterização em fase sólida, gerando grande crescimento dos grãos, independente do tamanho de partícula inicial da alumina. Este efeito é progressivamente reduzido com o aumento do percentual de vitrocerâmico, como mostra a tabela 19.

### 5.4.8 Desgaste Erosivo

Os fatores que afetam o desgaste erosivo são bastante variados quando a sinterização da alumina ocorre por fase líquida. Além das relações entre as propriedades mecânicas, as tensões geradas pela interação alumina/ vitrocerâmico, as fases formadas na fronteira de grão e a microestrutura tem importância fundamental sobre o desgaste (GOSWAMI et al., 2000a; ŠVANČÁREK et al., 2011). Conforme mostra a tabela 20, as taxas de desgaste das aluminas puras foram superiores àquelas obtidas com a adição de vitrocerâmico, devido à alta porosidade que apresentaram.

Tabela 20- Taxa de desgaste erosivo das composições

| <i>Amostra</i> | <i>Taxa de desgaste</i><br><i>(cm<sup>3</sup> alvo/g erodente)</i> |
|----------------|--|
| $A_F$          | 4,5E-04  |
| $A_M$          | 3,0E-04  |
| $A_G$          | 5,0E-04  |
| $A_{F5}$       | 2,3E-05  |
| $A_{G5}$       | 1,9E-05  |
| $A_{F15}$      | 2,0E-05  |
| $A_{G15}$      | 4,4E-05  |
| $A_{M10}$      | 3,7E-05  |

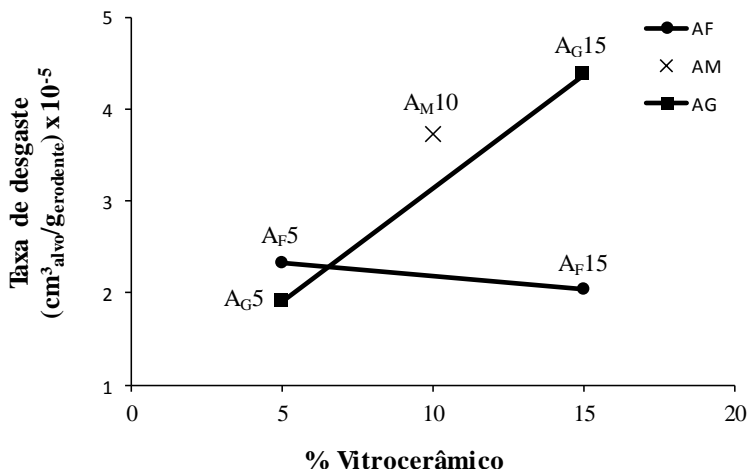
Fonte: A autora

As taxas de desgaste das composições, em função do percentual de vitrocerâmico são apresentadas na figura 45. Menores taxas de desgaste foram obtidas com  $A_{F5}$ ,  $A_{G5}$  e  $A_{F15}$ . Atendimento mostrada na figura 45 indica que tamanho de partícula, teor de vitrocerâmico e a interação entre os fatores exercem efeito sobre o desempenho ao desgaste. O comportamento do ponto central sugere que estes efeitos não são necessariamente lineares.

A tabela 21 apresenta as propriedades determinadas neste trabalho para fins de comparação com a taxa de desgaste das composições.

Figura 45 - Taxa de desgaste erosivo em função da adição de vitrocerâmico para aluminas com diferentes tamanhos de partícula





Fonte: A autora

Tabela 21 - Propriedades mecânicas das composições estudadas

| Amostra           | P (%) | E (GPa) | K <sub>IC</sub> (MP.m <sup>0,5</sup> ) | γ (N.m) x 10 <sup>-5</sup> | α (μm) | MRF (MPa) | Amplitude de grão (médio) (μm) | d (Å)  | Taxa de desgaste (cm <sup>3</sup> alvo/gerodente) |
|-------------------|-------|---------|--|----------------------------|--------|-----------|--------------------------------|--------|---|
| A <sub>F</sub>    | 13,4  | 218     | 2,16                                   | 1,07                       | 79     | 131       | 0,97-7,27 (3,10)               | 1,6061 | 4,53E-04  |
| A <sub>M</sub>    | 14,2  | 211     | 2,10                                   | 1,05                       | 92     | 119       | 1,56-8,93 (5,66)               | 1,6061 | 2,98E-04  |
| A <sub>G</sub>    | 14,7  | 207     | 2,06                                   | 1,03                       | 148    | 92        | 1,80-11,96 (6,39)              | 1,6061 | 4,99E-04  |
| A <sub>F</sub> 5  | 1,2   | 298     | 4,24                                   | 3,02                       | 71     | 273       | 2,99-37,16 (15,05)             | 1,6066 | 2,33E-05  |
| A <sub>G</sub> 5  | 1,8   | 295     | 3,90                                   | 2,58                       | 170    | 162       | 2,92-36,69 (16,14)             | 1,6061 | 1,90E-05  |
| A <sub>F</sub> 15 | 4,3   | 222     | 4,93                                   | 5,48                       | 241    | 172       | 1,51-11,57 (5,81)              | 1,6068 | 2,05E-05  |
| A <sub>G</sub> 15 | 5,4   | 215     | 4,60                                   | 4,93                       | 231    | 164       | 2,86-19,21 (6,25)              | 1,6063 | 4,37E-05  |
| A <sub>M</sub> 10 | 3,8   | 252     | 4,31                                   | 3,69                       | 136    | 200       | 3,43-19,33 (7,22)              | 1,6063 | 3,73E-05  |

Fonte: A autora

Em síntese, na tabela 22 estão as correlações entre as propriedades que possivelmente apresentam maior interferência na taxa de desgaste. É possível obter a interação entre as aluminas e os percentuais de vitrocerâmico.

Tabela 22 - Correlações entre as propriedades de maior influência sobre o desgaste erosivo. F – partícula de alumina fina. G – partícula de alumina grosseira.

| Propriedade Avaliada                | 5% Vitrocerâmico | 15% Vitrocerâmico | Partícula Fina<br>(0,5 $\mu\text{m}$ ) | Partícula Grosseira<br>(2,8 $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------------------------|------------------|-------------------|--|---|
|                                     | F X G            | F X G             | 5% X 15%                               | 5% X 15%                                    |
| Microestrutura<br>(tamanho de grão) | $F \approx G$    | $F < G$           | $5 > 15$                               | $5 > 15$                                    |
| Taxa de Desgaste                    | $F \approx G$    | $F < G$           | $5 \approx 15$                         | $5 < 15$                                    |
| Defeito Natural                     | $F < G$          | $F \approx G$     | $5 < 15$                               | $5 \approx 15$                              |
| Módulo de<br>Elasticidade           | $F \approx G$    | $F \approx G$     | $5 > 15$                               | $5 > 15$                                    |

Fonte: A autora

As taxas de desgaste das composições com 5% de vitrocerâmico foram semelhantes. O tamanho dos grãos foi grande, com distribuição uniforme, e formato equiaxial. O módulo de elasticidade não apresentou diferenças significativas, enquanto o MRF que está relacionado ao tamanho de defeito natural, é maior para a composição A<sub>F</sub>5, entretanto, esta propriedade parece não interferir na taxa de desgaste. A combinação de boas propriedades mecânicas, comadição de baixo percentual de vitrocerâmico, resulta em baixas taxas de desgaste para estas composições.

As composições com 15% de vitrocerâmico apresentaram tamanhos de defeito natural e módulos de elasticidade semelhantes. O melhor resultado de K<sub>IC</sub> entre todas as composições foi obtido com a A<sub>F</sub>15. A taxa de desgaste apresentou comportamento dependente do tamanho de grão, que é menor para a composição A<sub>F</sub>15.

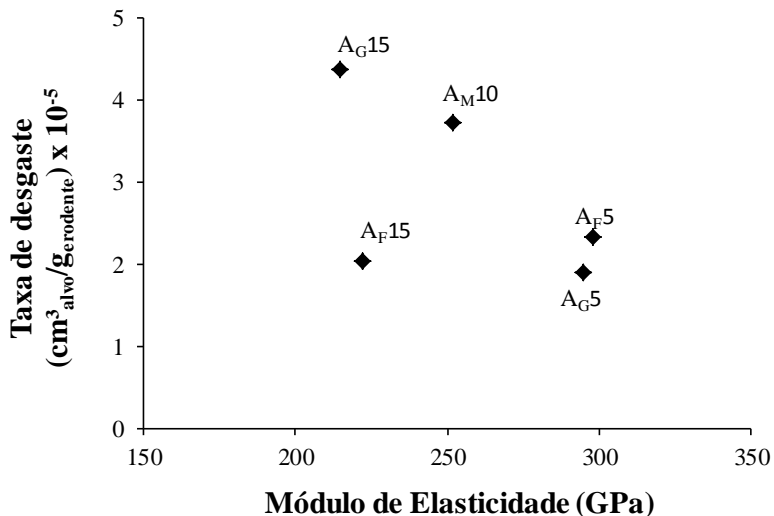
As composições A<sub>F</sub>5 e A<sub>F</sub>15 diferenciaram-se tanto em relação às propriedades mecânicas quanto às características microestruturais. As propriedades de módulo de elasticidade e porosidade foram melhores para a composição A<sub>F</sub>5, devido ao menor percentual de vitrocerâmico utilizado. Contudo utilização de 15% de vitrocerâmico colaborou para o menor crescimento dos grãos, que melhora as propriedades de desgaste da alumina. Assim o balanço entre propriedades microestruturais e mecânicas resultou em baixas taxas de desgaste para as duas composições.

Ao compararmos as composições A<sub>G</sub>5 e A<sub>G</sub>15, as microestruturas apresentam-se semelhantes, sendo a A<sub>G</sub>15 com tamanho de grão pouco menor. A utilização de 15% vitrocerâmico com partícula de alumina

final resultou na diminuição do módulo de elasticidade, aumentou a porosidade e não conseguiu conter o crescimento dos grãos. Assim a taxa de desgaste desta composição foi maior.

A taxa de desgaste diminui para maiores valores de módulo de elasticidade, que são alcançados quando o percentual de vitrocerâmico utilizado é baixo, conforme figura 46. Em contrapartida, a composição A<sub>F</sub>15 também apresentou baixa taxa de desgaste mesmo com módulo de elasticidade inferior. Contudo, conforme explicado anteriormente, além das propriedades mecânicas medidas, as interações entre a alumina e o vitrocerâmico geram diferentes microestruturas, que precisam ser consideradas. Aluminas de pós mais finos, como o caso da composição A<sub>F</sub>15 apresentaram maior dissolução na fase líquida do que pós mais grosseiros A<sub>G</sub>15, causando alterações na composição da fronteira do grão, que pode gerar alterações na resistência ao desgaste do material. (GOSWAMI, et al., 2000a).

Figura 46 - Taxa de desgaste x módulo de elasticidade das composições



Fonte: A autora

É possível supor que a presença dos cristais formados pelo vitrocerâmico tenha papel importante em referência às partículas impactantes no material. Isso, pois o módulo de elasticidade do vitrocerâmico é menor que o da alumina. Assim essa segunda fase poderia transformar parte da energia recebida no choque do erodente em

deformação elástica, sem concentrar tensões nos defeitos como trincas e microtrincas, associadas ou não aos poros do material, o que poderia diminuir as consequências do impacto erosivo sobre o material alvo. Isso significa que a utilização de vitrocerâmico do sistema LZSA em matriz de alumina poderia estar modificando o mecanismo de desgaste no corpo cerâmico.

A tenacidade à fratura foi melhorada para as composições que apresentaram grãos alongados em sua microestrutura,  $A_G15$  e  $A_F15$ . Contudo, o alto valor de  $K_{IC}$  obtido pela composição  $A_G15$  não refletiu em diminuição da taxa de desgaste. Assim, fica evidente que a tenacidade à fratura não demonstrou relação com a taxa de desgaste.

Os resultados de tamanho de defeito natural e MRF estão relacionados e não demonstraram tendência quanto ao comportamento de desgaste. Os dados obtidos sobre a distância interplanar não geram dados conclusivos a respeito da influência sobre a taxa de desgaste.

Fatores microestruturais, que geram diferentes módulos de elasticidade e a coexistência de outras fases poderiam explicar os resultados obtidos de resistência ao desgaste. Nesse sentido, a introdução de uma fase líquida que cristaliza no resfriamento, na microestrutura dos corpos cerâmicos à base de alumina permite um aprofundamento da investigação da relação entre microestrutura e desgaste erosivo.

## 6 CONCLUSÃO

A obtenção de compósito alumina-vitrocerâmico do sistema LZSA apresentou expressivos resultados de propriedades mecânicas. A sinterização com fase líquida atingiu elevados níveis de densificação, que não puderam ser obtidos com a sinterização da alumina pura, tornando o processo mais eficiente do ponto de vista energético. Para a composição com tamanho de partícula fina e 15% de vitrocerâmico a temperatura de sinterização foi de 1468 °C, enquanto que a alumina fina sem adição de vitrocerâmico sinterizada a 1600 °C alcançou apenas 86,6% de densificação.

Relações entre microestrutura e propriedades mecânicas puderam ser estabelecidas. A alta densificação obtida com o compósito refletiu-se na melhoria das propriedades mecânicas deste material, de maneira acentuada quando percentual de vitrocerâmico é baixo. O tamanho de partícula inicial da alumina apresentou pouca influência sobre as propriedades mecânicas, que foram modificadas de maneira significativa pela adição de vitrocerâmico. A presença de grãos alongados na microestrutura das composições com vitrocerâmico age como reforço e melhora a tenacidade à fratura dos corpos de prova, a composição A<sub>F</sub>15, com maior volume de grãos alongados, apresentou o maior valor de  $K_{IC} = 4,93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . Entretanto não houve relação direta entre  $K_{IC}$  e a taxa de desgaste.

As composições A<sub>F</sub>5, A<sub>G</sub>5 e A<sub>F</sub>15 apresentaram a menor taxa de desgaste. Tanto a alumina grossa quanto a alumina fina com 5% de vitrocerâmico resultaram em microestruturas com maior tamanho de grão. Este resultado foi devido à combinação entre boas propriedades mecânicas, morfologia e equiaxial apresentada, e possivelmente fases formadas na fronteira do grão. A baixa taxa de desgaste da alumina A<sub>F</sub>15, demonstrou estar relacionada à interação entre a alumina de partícula fina e alto percentual de vitrocerâmico, que contribuiu para obtenção da microestrutura de grãos refinados.

Os fatores que afetam o desgaste erosivo são bastante variados, em se tratando de sinterização com fase líquida. Nesse sentido, a introdução de uma fase líquida que cristaliza durante o resfriamento, na microestrutura dos corpos cerâmicos à base de alumina permite um aprofundamento da investigação da relação entre microestrutura e desgaste erosivo. Os resultados demonstraram que o vitrocerâmico LZSA apresenta potencial para melhoria do comportamento de desgaste da alumina.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do presente trabalho, tendo em vista que este está inserido em um projeto para o desenvolvimento de revestimento interno de válvulas para cerâmica técnica, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar o teste de desgaste erosivo com maior número de amostras a fim de obter dados representativos para avaliação estatística dos resultados;

- Identificar as fases formadas pela interação alumina-vitrocerâmico nas fronteiras dos grãos;

- Estudar a influência das fases formadas nas fronteiras dos grãos sobre as taxas de desgaste;

- Sabendo que há potencial para a sinterização da alumina em fase líquida com bons resultados de propriedades mecânicas, testar outros sistemas vitrocerâmicos, com menor CET, a fim de identificar a influência que as tensões residuais apresentam sobre as propriedades de desgaste;

- Realizar microscopia eletrônica de varredura das peças erodidas, a fim de identificar o modo de fratura;

- Testar a adição de vitrocerâmico em aluminas utilizadas industrialmente, com menor grau de pureza;

- Testar a adição de vitrocerâmico em aluminas com tamanho de partícula maior que  $3\mu\text{m}$ .





## REFERÊNCIAS

- AJAYI, O.O.; LUDEMA, K.C. Surface damage of structural ceramics: implications for wear modeling. **Wear**, v. 124, p. 237–257. 1988.
- AKIYOSHI, M. M.; DA SILVA, A. P.; DA SILVA, M. G.; PANDOLFELLI, V. C. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 19-27. 2001.
- ANP. Boletim mensal da produção de petróleo e gás natural. **Agência nacional de petróleo e gás – ANP**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=71248>>. Acesso em: 21 jul. 2014.
- ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LAS INDUSTRIA CERÁMICAS (AICE) E INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERÁMICA (ITC). Manual para el Control de la Calidad de Materias primas Arcillosas. Valência. Espanha, 1992.
- BALL, A. The mechanisms of wear, and the performance of engineering materials. **Journal of the south african institute of mining and metallurgy**, v. 86, n. 1, p. 1-13. 1986.
- BANERJEE, Rejat; MANNA, indranil. **Ceramic nanocomposites**. Woodhead publishing limited, 2013. 596 p.
- BAUDÍN, C.; TRICOTEAUX, A.; JOIRE, H. Improved resistance of alumina to mild wear by aluminium titanate additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 69-80. 2014.
- BECHER, F.P. Microstructural design of toughened ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 74, n. 2, p. 255–269. 1991.
- CALLISTER, William D.; **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008. 705 p.
- CAMARGO, Antonio Carlos; **Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem**

**uniaxial e isostática.** 1993. 206 f. Dissertação (Mestrado em Ciência). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CESARI, F.; ESPOSITO, L.; FURGIUELE, F.M.; MALETTA, C.; TUCCI, A. Fracture toughness of alumina-zirconia composites. **Ceramics International**, v. 32, p. 249-255. 2006.

CHO, Seong-Jai; HOCKEY, Bernard J.; LAWN, Brian R.; BENNINSON, Stephen J. Grain-size and *R*-curve effects in the abrasive wear of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 1249–1252. 1989.

ĆURKOVIĆ, Lidija; KUMIĆ, Ivan; GRILEC, Krešimir. Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 37, p. 29-35. 2011.

DAL BÓ, Marcelo; NEVES, Wenceslau F. das; AMARAL, Sidenir do. Substituição do mercúrio por água na determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru. **Cerâmica Industrial**, v.7, n. 2, p. 42-46. 2002.

DAVIDGE, R. W.; RILEY, F. L. Grain-size dependence of the wear of alumina. **Wear**, v. 186-187, p.45-49. 1995.

DE NONI Jr. Agenor; **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima.** 2007. 125 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DINIZ, Marcus Alexandre. **Sinterização de matrizes cerâmicas à base de alumina reforçadas por carbeto a partir de precursores poliméricos.** 2007. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DOĞAN, C.P.; HAWK, J.A. Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high-alumina ceramics. **Wear**, v. 225–229, p. 1050-1058. 1999.

DONG, X.; JAHANMIR, Said; HSU, Stephen. M. Tribological characteristics of  $\alpha$ -alumina at elevated temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1036-1044. 1991.

ESPOSITO, L; TUCCI, A. Microstructural dependence of friction and wear behaviours in low purity alumina ceramics. **Wear**, v. 205, p. 88-96. 1997.

FINNIE, Iain. Some reflections on the past and future of erosion. **Wear**, v. 186-187, p.1-10. 1995.

GALUSEK, Dušan; TWIGG, Peter C.; RILEY, Frank L. Wet erosion of liquid phase sintered alumina. **Wear**, v. 233-235, p. 588-595. 1999.

GERMAN, Randall M. **Liquid Phase Sintering**. Nova York: Plenum, 1985. 240 p.

GERMAN, S. FAROOQ; KIPPHUT, C. M. Kinetics of Liquid Phase Sintering. **Materials Science and Engineering**, v. A 105/106, p. 215-224. (1988).

GOMES, Cynthia M.; OLIVEIRA, Antonio P.N. ; HOTZAA, Dachamir; TRAVITZKY, Nahum; GREIL, Peter. LZSA glass-ceramic laminates: Fabrication and mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 206, p. 194–201. 2008.

GOSWAMI, Amiya P.; ROY, Sukumar; MITRA, Manoj K.; DAS, Gopes C. Influence of powder, chemistry and intergranular phases on the wear resistance of liquid-phase-sintered  $Al_2O_3$ . **Wear**, v. 244, p. 1-14. 2000a.

GOSWAMI, Amiya P.; DAS, Gopes C. Role of fabrication route and sintering on wear and mechanical properties of liquid-phase-sintered alumina. **Ceramics International**, v. 26, p. 807-819. 2000.

GOSWAMI, Amiya P.; ROY, Sukumar; MITRA, Manoj K.; DAS, Gopes C. Impurity-Dependent Morphology and Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1620–1626. 2001.

GOSWAMI, Amiya P.; ROY, Sukumar; MITRA, Manoj K.; DAS, Gopes C. Microstructure dependent hardness and fracture behavior in liquid-phase-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Ceramics International**, v. 26, p. 397-410. 2000b.

HEJWOWSKI, Tadeusz. Erosive and abrasive wear resistance of overlay coatings. **Vacuum**, v. 83 (2009) 166–170.

HIND, Andrew R.; BHARGAVA, Suresh K.; GROCOTT, Stephen C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces**. v. 146, p. 359-374. 1999.

HÖLAND, Wolfram.; BEALL, George. Glass-Ceramic Technology. **The American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, USA, 2002.

HÖLAND, Wolfram; RHEINBERGER, Volker; APEL, Elke; HOEN, Christian van't. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1521–1526. 2007.

HSU, Yung-Fu; WANG, Sea-Fue; WANG, Yuh-Ruey; CHEN, Shih-Chueh. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. **Ceramics International**, v. 34, p. 1183-1187. 2008.

KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 3. 1959.

KOSTIĆ, E.; BOŠKOVIĆ, S.; KISS, S. J. Reaction sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of the liquid phase. **Ceramics International**, v. 19, p. 235-240. 1993.

KRELL, Andreas. Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron-sintered alumina. **Materials Science and Engineering**, v. A209, p. 156–163. 1996.

KRELL, Andreas; BLANK, Paul. Grain size dependence of hardness in dense sub-micrometer alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, p. 1118–1120. 1995.

KRELL, Andreas; BLANK, Paul. The influence of shaping method on the grain size; dependence of strength. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p.1189–1200. 1996.

KRELL, Andreas; BLANK, Paul; MA, Hongwei; HUTZLER, Thomas; NEBELUNG, Manfred. Processing of high-density submicrometer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for new applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 546-553. 2003.

KUMAR, A. Senthil.; DURAI, A. Raja.; SORNAKUMAR, T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. **Tribology International**, v.39, p.191-197. 2006.

LATELLA, Bruno A.; O'CONNOR, Brian H. Effect of porosity on the erosive wear of liquid-phase-sintered alumina ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 8, p.2145-2149. 1999.

LUBE, Tanja; PASCUAL, Javier; CHALVET, Francis; PORTU, Goffredo de. Effective fracture toughness in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1449-1453. 2007.

MAGNANI, Giuseppe; BRILLANTE, Aldo. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3383–3392. 2005.

MAITI, K.; SIL, A. Microstructural relationship with fracture toughness of undoped and rare earths (Y, La) doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  ceramic composites. **Ceramics International**, v. 37, p. 2411-2421. 2011.

MARQUES, Caio Marcelo. **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos a base de alumina**. 2006. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia - Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARSHALL, David B.; LAWN, Brian R.; COOK, Robert F. Microstructural effects on grinding of alumina and glass-ceramics.

**Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 6, p. 139-140. 1987.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Alumina–mullite ceramics for structural applications. **Ceramics International**, v. 32, p. 369–375. 2006.

MEDVEDOVSKI, Eugene. Wear-resistant engineering ceramics. **Wear**, v. 249, p. 821–828. 2001.

MIRANDA-MARTINEZ, M.; DAVIDGE, R.W.; RILEY, F.L. Grain size effects on the wet erosive wear of high-purity polycrystalline alumina. **Wear**, v. 172, p. 41–48. 1994.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. 2005. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; RONSANI, Patrícia; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. Sinterabilidade de pós de precursor vitrocerâmico do sistema lzsa tratados por troca iônica. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 689-693. 2012

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; BERTAN, Fernando Marco; PICCOLI, Rosaura; HOTZA, Dachamir; KLEIN, Aloísio Nelmo; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, p. 34-47. 2008.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; FLORIANO, Fernando Joaquim; FILHO, Jaime de Oliveira; ANGOLETTO, Elídio; BERNARDIN, Adriano Michael. Sintering behavior of LZSA glass-ceramics. **Materials Research**, v. 12, p. 197-200. 2009.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; FLORIANO, Fernando Joaquim; FILHO, Jaime de Oliveira. Sintering kinetics of a 18.8Li<sub>2</sub>O 8.3ZrO<sub>2</sub>·64.2SiO<sub>2</sub>·8.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramic. **Ceramics International**, v. 37, p. 1865-1871. 2011.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; HOTZA, Dachamir; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de; MESZAROS, Robert; TRAVITZKY, Nahum; GREIL, Peter. Crystallisation Kinetics of a -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering** (Online), v. 2012, p. 1-8. 2012.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. Relationship between Surface Abrasion Wear and Brightness in Glazed Porcelainized Stoneware Tiles. **ISRN Ceramics**, v. 2011, p. 1-8. 2011.

MUKHOPADHYAY, Anoop K; MAI, Yiu-Wing. Grain size effect on abrasive wear mechanisms in alumina ceramics. **Wear**, v. 162-164, p. 258-268. 1993.

NAVARRO, José María Fernández. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio**. 3a ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, 684 p.

NOVELLI, Luciano Alves. **Contribuição aos estudos dos mecanismos de interação das partículas abrasivas com as microestruturas de ferros fundidos em processo de desgaste**. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Rede Temática em Engenharia de Materiais, UFOP-CETEC-UEMG, Ouro Preto.

OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. **Progettazione, caratterizzazione e dotte di nimento di vetri vetroceramici appartenenti al sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$** . 1997. 94 p. Tese de Doutorado (Dottorato di Ricerca in Ingegneria dell'Informazione e dei Materiali). Università Degli Studi di Modena, Modena.

PARK, Jongee; OZTURK, Abdullah. Tribological properties of MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F-based glass-ceramic for dental applications. **Materials Letters**, v. 61, p. 1916-1921. 2007.

PARK, Jongee; YOU, Sang-Hee; SHIN, Dong-Woo; OZTURK, Abdullah. Tribological behavior of alumina-added apatite-wollastonite glass-ceramics in simulated body fluid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 113-119. 2010.

PARK, No-Kuk; CHOI, Hee-Young; KIM, Do-Hyeong; LEE, Tae Jin; KANG, Misook; LEE, Won Gun; KIM, HeunDuk., PARK, Joon Woo. Purification of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  synthesized by Bayer process for preparation of high purity alumina as sapphire raw material. **Journal of Crystal Growth**, v. 373, p. 88-91. 2013.

PETROBRAS. Atuação no pré-sal. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal>. Acesso em: 07 de jul. de 2013.

PETROBRAS. Pré-Sal. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal>>. Acesso em: 18 jul. 2014.

PUCHY, V.; HVIDZOS, P.; DUSZA, J.; KOVAC, F.; INAM, F.; REECE, M.J. Wearresistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT ceramic nano composites at room and high temperatures. **Ceramics International**, v. 39, p.5821-5826. 2013.

ROY, R. Singha; GUCHHAIT, H.; CHANDA, A.; BASU, D.; MITRA, M.K. Improved sliding wear-resistance of alumina with sub-micron grain size: A comparison with coarser grained material. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4737-4743. 2007.

SAHIN, Y.; DURAK, O. Abrasive wear behaviour of austempered ductile iron. **Materials and Design**, v. 28, p.1844-1850. 2007.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; MONTEDO, O. R. K.; Hotza, D. Alumina-Based Ceramics for Armor Application: Mechanical Characterization and Ballistic Testing. **Journal of Ceramics**, v. 2014, p.1-6. 2014.

SONG, Huesup; COBLE, Robert L. Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 2077-2085. 1990.

SOUZA, Ana Maria de. **Sinterização em duas etapas de pós ultra-finos de alumina**. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de pós-graduação em engenharia e



ciência de materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

SUNDARARAJAN; G.; ROY, Manish. Solid particle erosion behaviour of metallic materials at room and elevated temperatures. **Tribology International**, v. 30, n. 5, p. 339-359. 1997 .

ŠVANČÁREK, P.; LENDVAYOVÁ, S.; GALUSEK, D.; HNATKO, M.; VÁVRA, I.; WANG, X. Abrasive wear resistance of SiO<sub>2</sub>-doped polycrystalline alumina. **Wear**, v. 271, p. 760– 769. 2011.

TEDESCO, NadetsaReginato. **Caracterização do comportamento de desgaste de cerâmicas de alumina densa: efeitos de parâmetros do ensaio do tipo pino no disco**. 2010. 231 f. Dissertação (Mestrado em ciência e Engenharia de Materiais). 2010. p.1-231. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

TERHECI, Mircea. Grain boundary and testing procedure, a new approach to the tribology of alumina materials. **Wear**, v. 211, p. 289–301. 1997.

WENSINK, Henk; ELWENSPOEK, Miko. A closer look at the ductile–brittle transition in solid particle erosion. **Wear**, v. 253, p. 1035–1043. 2002.

WU, Yiquan; ZHANG, Yufeng; CHOY, kwang-Leong; GUO, Jingkun. Liquid-phase sintering of alumina with YSiAlONoxynitride glass. **Materials Letters**, v. 57, p. 3521-3525. 2003.

XIONG, Fei; MANORY, Rafael R.; WARD, Liam; TERHECI, Mircea; LATHABAI, Sri. Effect of grain size and test configuration on the wear behaviour of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1310–1312. 1997.

YIP, S. The strongest size. **Nature**, v. 391, p. 532-533. 1998.

ZHANG, F.C.; LUO, H.H.; WANG, T.S.; ROBERTS, S.G.; TODD, R.I. Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites. **Wear**, v. 265, p. 27–33. 2008.

ZHANG, Y.; CHENG, Y.-B.; LATHABAI, S. Erosion of alumina ceramics by air- and water-suspended garnet particles. **Wear**, v. 240, p.40–51. 2000.

ZHOU, Jianren; BAHADUR, Shyam. Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures. **Wear**, v.181-183, p.178-188.1995.