

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

INFLUÊNCIA DA NIÓBIA NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO ELETROFUNDIDO PARA
APLICAÇÕES ABRASIVAS

Edmilson Ricelli dos Passos

São Carlos-SP

2021

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

**INFLUÊNCIA DA NIÓBIA NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO ELETROFUNDIDO PARA
APLICAÇÕES ABRASIVAS**

Edmilson Ricelli dos Passos

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

Orientador: Dr. Marcio Raymundo Morelli

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar agradeço a Deus e dedico esse trabalho aos meus pais, Ernani Ribeiro dos Passos e Rosseline Maria Marotti dos Passos, pelo apoio e incentivo durante toda a minha vida;

À minha esposa, Aline Ferreira da Silva Passos, pela paciência, amor e incentivo. E pelos meus filhos João Pedro da Silva Passos e Mariah da Silva Passos, a quem dedico a minha vida e amor.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2014)

Engenheiro de Materiais pela Universidade de São Paulo – EEL/USP (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Edmilson Ricelli dos Passos, realizada em 29/07/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi (UFSCar)

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami (UFSCar)

Profa. Dra. Cátia Fredericci (IPT)

Prof. Dr. Luís Leonardo Horne Curimbaba Ferreira (Grupo Curimbaba)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ofereço a minha gratidão às pessoas, empresas e instituições, abaixo listadas, que prestaram apoio na realização deste trabalho:

Ao professor e orientador Dr. Marcio Raymundo Morelli pelo auxílio durante toda a pós-graduação e por todo apoio técnico-científico;

À empresa ELFUSA GERAL DE ELETROFUSÃO LTDA, uma empresa do GRUPO CURIMBABA, em especial ao empresário Sebastião Curimbaba, ao Superintendente Mário Teixeira Franco, ao Diretor Industrial e Conselheiro Leonardo Curimbaba, ao Coordenador de Laboratório Sérgio Luiz Damalio e sua equipe que ajudaram nas caracterizações. Em especial deixo os meus agradecimentos ao técnico de pesquisa e desenvolvimento Fábio Eduardo Hernandez pelo apoio e suporte no preparo das amostras e ao coordenador de Pesquisa e Desenvolvimento Leandro César Ribeiro pelas discussões e análises técnicas.

À empresa BUNTECH TECNOLOGIA EM INSUMOS LTDA, em especial ao Diretor Executivo Lars Reibel e ao Diretor Comercial Ricardo Ricci por ter permitido a conclusão desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Abrasivos são materiais que apresentam como características principais o seu poder de corte e desbaste. Na forma cristalina mais comum, o óxido de alumínio fundido devido ao alto ponto de fusão, elevada dureza e resistência mecânica, torna-se adequado para sua aplicação em refratários e abrasivos. Com aumento do consumo de abrasivos e a necessidade do mercado em ferramentas de desbaste, polimento e corte mais eficientes, este trabalho teve como objetivo verificar a influência do óxido de nióbio nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do óxido do alumínio eletrofundido. Desta forma, o trabalho aborda a eletrofusão da alumina calcinada com adição de nióbia, assim como uma comparação das propriedades mecânicas, com ênfase na característica abrasiva, em relação ao coríndon fundido branco e coríndon fundido marrom encontrados convencionalmente nesse mercado. As amostras dos materiais obtidos foram analisadas por meio das técnicas de Difração e Fluorescência de Raios X (DRX e FRX), ensaio de desgaste, nanodureza instrumentada, densidade real e aparente, coeficiente de expansão térmica linear, refratariedade e caracterização microestrutural via Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao EDS. Os resultados mostraram que a adição da nióbia influenciou significativamente no aumento da abrasividade do óxido de alumínio fundido, apresentando no ensaio de desgaste uma remoção de material metálico 6,6% superior ao óxido de alumínio fundido branco e 13,4% superior ao óxido de alumínio fundido marrom. Outra influência significativa da adição da nióbia ao óxido de alumínio fundido foi o aumento do coeficiente de expansão térmica e a redução de refratariedade. Enquanto os coríndons fundidos branco e marrom variaram menos de 1% do comprimento inicial (em temperatura de 1250°C), o coríndon fundido com adição de nióbia apresentou variação de 2,78% (em temperatura de 1174,8°C). Dessa forma fica comprovado neste trabalho que a nióbia exerce grande influência nas propriedades físicas, mecânicas e químicas dos coríndons fundidos.

Palavras-chaves: Alumina eletrofundida; Nióbia; Propriedades Mecânicas; Microestrutura; Abrasivos.

ABSTRACT

INFLUENCE OF NIOBIA ON FUSED ALUMINA FOR ABRASIVE APPLICATIONS.

Abrasives are materials that have as main characteristics their cutting and grinding power. In its most common crystalline form, aluminum oxide, due to its high melting point, high hardness and mechanical resistance, is suitable for refractory and abrasive applications. With the increase in the consumption of abrasives and the market's need for more efficient grinding, polishing and cutting tools, this work aimed to verify the influence of niobium oxide on the physical-chemical properties of electrofused aluminum oxide. Thus, the work addresses the electrofusion of calcined alumina with the addition of niobia, as well as a comparison of the mechanical properties of this material with emphasis on the abrasive characteristic, comparison with white fused aluminum oxide and brown fused aluminum oxide conventionally found in this market. The samples of the materials obtained were analyzed by X-Ray Diffraction and Fluorescence (DRX and FRX), wear test, instrumented nanohardness, real and bulk density, linear thermal expansion, refractoriness and microstructural characterization by Scan Electron Microscopy coupled to EDS. The results showed that the addition of niobia significantly influenced the increase in the abrasiveness of aluminum oxide, the wear test showed a removal of metallic material 6.6% higher than white fused aluminum oxide and 13.4% higher than brown fused aluminum oxide. Another important influence of the addition of Niobia in aluminum fused oxide was the increase in the thermal expansion coefficient and the reduction in refractoriness. While the white and brown aluminum oxides varied less than 1% of the initial length (at a temperature of 1250°C), the oxide with the addition of niobia presented a variation of 2.78% (at a temperature of 1174.8°C). Thus, it is proven in this work that niobia exerts a great influence on the physicochemical properties of fused aluminum oxides.

Keywords: Fused Alumina; Niobia; Mechanical properties; microstructure; Abrasives

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE ASSUNTOS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
1 INTRODUÇÃO	1
1.2 Justificativa e originalidade.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Abrasivos e suas aplicações	5
2.2 Tipos de grãos abrasivos	6
2.2.1 Abrasivos aluminosos.....	8
2.2.1.1 Óxido de alumínio marrom	8
2.2.1.2 Óxido de alumínio branco.....	9
2.2.1.3 Óxido de alumínio eletrofundido rosa (baixa cromia) e rubi (alta crômia)	9
2.2.1.4 Óxido de alumínio eletrofundido violeta.....	10
2.2.2 Alumina zircônia	10
2.2.3 Carbetos de silício – SiC	10
2.2.4 Superabrasivos	10

2.3 Influência das impurezas nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do óxido de alumínio	11
2.3.1 Influência da nióbia nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do óxido de alumínio	12
2.4. Processo de eletrofusão da alumina eletrofundida.....	13
2.4.1 Matérias-primas.....	18
2.4.1.1 Bauxita	18
2.4.1.2 Alumina calcinada	20
2.4.1.3 Óxido de nióbio	21
2.4.1.3.1 Propriedades do pentóxidos de nióbio	22
2.5 Anisotropia na expansão térmica	23
2.6 Processo de purificação da bauxita.....	24
2.7 Métodos de caracterização de grãos abrasivos	29
2.8 Aplicações dos óxidos de alumínio em abrasivos	29
2.8.1 Rebolos, lixas, discos de cortes e jateamento.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Matérias-primas e especificações utilizadas:	33
3.1.1 Preparação dos materiais.....	39
3.2 Metodologia empregada.....	42
3.2.1 Análise química	42
3.2.2. Difração de raios X.....	43
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	43
3.2.4 Caracterização granulométrica.....	44
3.2.5 Densidade real (D_r) e densidade <i>bulk</i> (D_b)	46
3.2.6 Ensaio de nanodureza instrumentada	49

3.2.7 Ensaio de friabilidade:	51
3.2.8 Ensaio de desgaste	53
3.2.8.1 Limpeza e pesagem dos corpos de prova.....	56
3.3 Ensaio de cone pirométrico equivalente.....	56
3.4 Coeficiente de expansão térmica linear	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Óxido de alumínio marrom semi friável–OAM.....	59
4.2 Óxido de alumínio branco-OAB.....	71
4.3 Óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb	80
4.4 Análise dos resultados do índice de resistência a fratura e ensaio de desgaste.....	91
4.5 Análise dos resultados de nanodureza instrumentada.....	93
4.6 Análise do ensaio de refratariedade.....	95
4.7 Análise do coeficiente de dilatação térmica.....	96
5 CONCLUSÕES	101
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	103
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÊNDICE A – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	113
APÊNDICE B – Confirmação do coeficiente de expansão térmico para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia.	119

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Classificação dos diferentes tipos de abrasivos segundo sua natureza e propriedades [5].....	6
Tabela 2.2 - Tabela de correlação entra o tipo de abrasivo e o tipo de material a ser usinado [6].....	7
Tabela 3.1 - Análise química da alumina calcinada APF utilizada na produção das amostras.....	33
Tabela 3.2 - Análise química da Ilmenita utilizada na produção das amostras.	33
Tabela 3.3 - Análise química das impurezas da nióbia utilizada na produção das amostras.....	34
Tabela 3.4 - Óxido de alumínio eletrofundido branco (OAB), grão 36 (FEPA) [45].	34
Tabela 3.5 - Óxido de alumínio eletrofundido branco (OAB), grão 60 (FEPA) [45].	35
Tabela 3.6 - Óxido de alumínio marrom (OAM), grão 36 (FEPA) [45].....	36
Tabela 3.7 - Óxido de alumínio marrom (OAM), grão 60 (FEPA) [45].....	37
Tabela 3.8 - Óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb), grão 36 (FEPA).	38
Tabela 3.9 - Óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb), grão 60 (FEPA).	39
Tabela 3.10 - Parâmetros de ensaios utilizados no tribômetro roda de borracha.	55
Tabela 4.1 - Óxido de alumínio marrom semi-friável-OAM, grão 36 (FEPA) [45].	60
Tabela 4.2 - Óxido de alumínio marrom semi-friável-OAM, grão 60 (FEPA) [45].	61
Tabela 4.3 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio marrom-OAM.....	63
Tabela 4.4 - Resultado do cálculo do índice de resistência a fratura normalizado para o óxido de alumínio marrom - OAM.	64

Tabela 4.5 - Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio utilizando o óxido de alumínio eletrofundido marrom-OAM.	64
Tabela 4.6 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio marrom.	65
Tabela 4.7 - Óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB, grão 36 (FEPA).	71
Tabela 4.8 - Óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB, grão 60 (FEPA) [45].	72
Tabela 4.9 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio branco-OAB.	74
Tabela 4.10 - Resultado do cálculo do Índice de resistência a fratura normalizado para o óxido de alumínio branco- OAB.	75
Tabela 4.11- Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio utilizando o óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB.	75
Tabela 4.12 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio branco-OAB.	76
Tabela 4.13 - Óxido de alumínio branco com nióbia- OAB-Nb, grão 36 (FEPA).	81
Tabela 4.14 - Óxido de alumínio branco com nióbia, grão 60 (FEPA).	82
Tabela 4.15 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio branco com nióbio-OAB-Nb.	84
Tabela 4.16 - Resultado do cálculo do Índice de resistência normalizado para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb.	85
Tabela 4.17 - Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio, utilizando o óxido de alumínio eletrofundido branco com adição de nióbia.	85
Tabela 4.18 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio branco com adição de nióbio-OAB-Nb.	86
Tabela 4.19 - Resultados das medições de nanodureza instrumentada para as partículas de diferentes tipos de óxidos de alumínio eletrofundido.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [16].	12
Figura 2.2 - Imagem ilustrativa de um forno elétrico a arco tipo Higgins. [Imagem cedida pela Elfusa].	14
Figura 2.3 - Imagem ilustrativa da proteção de base utilizada nos fornos. [Imagem cedida pela Elfusa].	14
Figura 2.4 - Relação Altura/Diâmetro igual 1:1. A alumina- β fica concentrada no centro do bloco [7].	17
Figura 2.5 - Capa com relação altura/diâmetro 1:2. A alumina- β é dispersa ao longo do bloco [7].	17
Figura 2.6 - Fluxograma de produção de óxido de alumínio eletrofundido. [Imagem cedida pela Elfusa].	18
Figura 2.7 - Imagem ilustrativa do minério de bauxita. Cortesia da Mineração Curimbaba [8].	19
Figura 2.8 - Expansão linear da nióbia em relação a alumina [29].	23
Figura 2.9 - Diagrama de Ellingham.[40]	27
Figura 2.10 - Etapas de processo para produção do óxido de alumínio eletrofundido marrom [42].	28
Figura 2.11 - Etapas de processo para produção do óxido de alumínio eletrofundido branco [42].	29
Figura 3.1 - Bloco de óxido de alumínio marrom semi-friável obtido no forno piloto da Elfusa.	40
Figura 3.2 - Bloco de óxido de alumínio branco obtido no forno piloto da Elfusa.	41
Figura 3.3 - Bloco de óxido de alumínio branco com nióbia obtido no forno piloto da Elfusa.	41
Figura 3.4 - Exemplo de malhas com diferentes tamanhos de abertura.	45
Figura 3.5 - Aparato utilizado para realizar a densidade bulk, solta em macrogrão [45].	48

Figura 3.6 - Curvas de carga com a presença de patamares (indicados com setas vermelhas), sugerindo o trincamento do abrasivo de alumina: (a)carga de 2000 μN e (b) carga de 5000 μN	50
Figura 3.7 - (a) Micrografia da partícula do óxido de alumínio eletrofundido, indicando a posição aproximada das medições (quadrado vermelho) e (b) esquema das medições realizadas.	51
Figura 3.8 - Equipamento utilizado para analisar a friabilidade. Cortesia da Elfusa.	52
Figura 3.9 - Desenho esquemático do equipamento Roda-de-Borracha Horizontal [54].	54
Figura 3.10 - Fotografias do tribômetro roda de borracha utilizado nos ensaios: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhe do ensaio.	54
Figura 3.11 - Distribuição granulométrica do abrasivo de sílica padrão (LFS#50) e do abrasivo óxido de alumínio branco da Elfusa (EGE).	55
Figura 4.1 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido marrom-OAM.	62
Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio marrom-OAM.	63
Figura 4.3 – Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.	66
Figura 4.4 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio marrom-OAM.	66
Figura 4.5 -Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados. .	67
Figura 4.6 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio marrom-OAM.	67
Figura 4.7 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados. .	68
Figura 4.8 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio marrom-OAM.	68

Figura 4.9 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados. .	69
Figura 4.10 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM.	69
Figura 4.11 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 05 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.	70
Figura 4.12 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM.	70
Figura 4.13 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB.	73
Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio branco-OAB.	74
Figura 4.15 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.	76
Figura 4.16 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio branco-OAB.	77
Figura 4.17 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.	77
Figura 4.18 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio branco-OAB.	78
Figura 4.19 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.	78

Figura 4.20 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio branco-OAB.....	79
Figura 4.21 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.	79
Figura 4.22 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio branco-OAB.....	80
Figura 4.23 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido branco com adição de nióbia- OAB-Nb.....	83
Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio branco com nióbia-OAB-Nb.	84
Figura 4.25 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.....	86
Figura 4.26 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.....	87
Figura 4.27 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.....	87
Figura 4.28 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.....	88
Figura 4.29 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.....	88
Figura 4.30 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.....	89

Figura 4.31 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.	89
Figura 4.32 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.....	90
Figura 4.33 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 05 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.	90
Figura 4.34 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 05 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb.....	91
Figura 4.35 - Resultado das perdas de massa dos corpos de prova ensaiados com diferentes tipos de óxidos de alumínio.....	92
Figura 4.36 - Resultado das perdas de massa dos corpos de prova ensaiados com diferentes tipos de óxidos de alumínio.....	92
Figura 4.37 - Gráfico comparativo da nanodureza dos três tipos de óxidos.....	94
Figura 4.39 - Porta amostra utilizado para ensaio de dilatométrica de pós.....	97
Figura 4.40 - Curva de dilatométrica (em preto) do óxido de alumínio marrom - OAM.	97
Figura 4.41 - Curva de dilatométrica (em preto) do óxido de alumínio branco - OAB.....	98
Figura 4.42 - Curva de dilatométrica (em preto) do óxido de alumínio branco com adição de nióbia - OAB - Nb.....	99
Figura A1 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).	113
Figura A2 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com aumento de 250X -Elétrons retroespalhados (BSE).	114
Figura A3 - Microscopia do grão de óxido de alumínio marrom com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).	115
Figura A4 - Microscopia do grão de óxido de alumínio marrom com aumento de 250X - Elétrons retroespalhados (BSE).	116

Figura A5 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com adição de nióbia com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).....	117
Figura A6 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com adição de nióbia com aumento de 250X - Elétrons retroespalhados (BSE).	118
Figura B1 - Resultado da dilatométrica da amostra de óxido de alumínio branco com adição de nióbia - OAB - Nb.....	119

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável das indústrias de abrasivos está fortemente relacionado à qualidade de suas matérias-primas, com destaque aos grãos abrasivos que compõe o produto. Os grãos abrasivos mais empregados no mercado são os aluminosos, zirconados, carbetos, diamantados e naturais. A definição de qual tipo de grão abrasivo a se utilizar dependerá de vários fatores tais como: tipo de ferramenta abrasiva a ser fabricada, natureza do grão abrasivo e custo-benefício [1].

Os grãos abrasivos correspondem ao principal componente na fabricação de uma ferramenta abrasiva, com isso os fabricantes de grãos abrasivos vêm investindo fortemente em pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. Uma vez que as propriedades abrasivas dos óxidos de alumínio são influenciadas diretamente pela impureza presente nesse óxido, o uso de pequenas concentrações de aditivos é um fator de grande relevância para o controle da microestrutura e, conseqüentemente, para suas propriedades físicas e mecânicas [1].

Em um processo de sinterização convencional, a adição de nióbia na alumina calcinada ocasiona uma redução na temperatura de sinterização da alumina devido à ativação da presença de fase líquida. Nota-se ainda um aumento significativo da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e concentração do aditivo, bem como o crescimento de grão de alumina [2]. No entanto, o efeito da adição de nióbia em grãos de alumina eletrofundida ainda não foi explorado e pode gerar contribuições técnico-científicas para o setor de abrasivos.

Assim, embora muitos estudos foram realizados em processos de sinterização, no processo de alumina e nióbia utilizando eletrofusão não há nenhum resultado reportado na literatura. Com isso, essa tese teve como objetivo realizar um estudo da influência da nióbia nas propriedades do óxido de alumínio, material este mundialmente utilizado na indústria de abrasivos.

É de conhecimento científico que as impurezas no óxido de alumínio são responsáveis em influenciar as propriedades abrasivas destes óxidos [1]. Da

mesma forma a adição de nióbia na alumina, no processo de sinterização, ocasiona um aumento significativo da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e concentração do aditivo, bem como o crescimento de grão de alumina [2].

1.2 Justificativa e originalidade

Tradicionalmente, em um processo de sinterização, a adição de nióbia na alumina ocasiona uma redução na temperatura de sinterização da alumina devido à ativação da presença de fase líquida. Além disso, observa-se um aumento da densificação à medida que ocorre o aumento de temperatura de sinterização e concentração do aditivo [2].

No mercado de abrasivo e em diversas literaturas há diversos estudos mostrando que as impurezas presentes nos diversos tipos de óxidos de alumínio exercem forte influência nas propriedades abrasivas [1].

Com o objetivo de um entendimento mais aprofundado dos efeitos da adição da nióbia no óxido de alumínio eletrofundido para aplicações em ferramentas abrasivas, foi realizado a fusão de três tipos de óxidos de alumínio, sendo os dois primeiros produtos já tradicionalmente aplicados no mercado de abrasivos e o último o alvo deste trabalho.

- óxido de alumínio branco – OAB;
- óxido de alumínio marrom – OAM;
- óxido de alumínio branco com adição de nióbia – OAB-Nb;

Os materiais obtidos foram britados, moídos e peneirados segundo normas utilizadas no segmento de abrasivos. As amostras foram submetidas à Fluorescência e Difração de Raios X para análise das impurezas e formação das fases. Foi também determinado o coeficiente de expansão térmica linear, refratariedade e a microestrutura por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Para a caracterização física e mecânica foi realizada a distribuição granulométrica de partículas, densidade real, densidade *bulk*, nanodureza instrumentada e ensaio de desgaste. As propriedades físicas e mecânicas do grão de óxido de alumínio com nióbia foram comparadas com as propriedades físicas e mecânicas dos grãos aluminosos tradicionalmente comercializado no

mercado. Com isso foi possível observar que a nióbia modifica a abrasividade dos grãos de alumina eletrofundida, resultando em um material promissor para aplicações em ferramentas abrasivas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Abrasivos e suas aplicações

Os abrasivos são definidos como materiais utilizados para moer, polir, abradir, limpar, ou seja, remover material sólido por meio do atrito e impacto. Como principais propriedades físicas e mecânicas dos abrasivos podemos destacar a dureza, rigidez, forma e tamanho dos grãos, clivagem e grau de pureza [1]. Além disso, é necessário considerar os fatores econômicos e disponibilidade ao escolher um grão abrasivo.

As ferramentas abrasivas podem ser do tipo ligada ou não-ligada onde os grãos poderão estar livres ou incorporados à resinas poliméricas ou vitrificadas. Os abrasivos ligados são prensados e conformados para a fabricação de diversos tipos de produtos, tais como discos de corte e rebolos.

Disco de corte é uma ferramenta de pouca espessura utilizado para o corte de materiais com diferentes formas geométricas, com rapidez, baixo custo e alta qualidade em relação a outros processos de corte, já os rebolos são ferramentas compostas por grãos abrasivos ligados entre si por meio de uma matriz que podem ser resinóide ou vitrificada. São aplicados em operações de corte, afiação, desbaste e rebarbação [1].

Os abrasivos não-ligados podem ser aplicados de forma livre em máquinas de alta pressão, ou seja, sem nenhum ligante como matriz ou depositado em um costado adesivo como no caso das lixas [1].

Dessa forma, as principais propriedades controladas nos grãos abrasivos são: dureza, rigidez, densidade, granulometria e uniformidade dos grãos. Outro ponto que intervém na propriedade está relacionado à morfologia do grão, que exerce forte influência na resistência, desempenho e empacotamento das partículas. A forma de um grão está baseada na estrutura cristalina do material, considerando também as variações dos seus polimorfos. No caso dos agregados a morfologia está diretamente associada às combinações dos policristais e das várias fraturas provenientes do processo de cominuição durante o processo de fabricação [3].

Apesar da morfologia do grão e do agregado serem muito importante no rendimento do processo abrasivo, as propriedades mecânicas e térmicas devem ser consideradas [4].

2.2 Tipos de grãos abrasivos

A primeira grande classificação dos abrasivos está relacionada à sua forma de obtenção. Os abrasivos podem ser classificados como naturais ou sintéticos, como pode ser observado na Tabela 2.1. Os abrasivos encontrados na natureza como as rochas e esmeril (coríndon com impurezas de ferro) correspondem a menos de 1% do mercado uma vez que esses minerais apresentam grande oscilação de qualidade com relação aos materiais sintéticos que apresentam sua composição química ajustada, para que o teor de impureza influencie diretamente nas propriedades mecânicas dos abrasivos [5].

Tabela 2.1 - Classificação dos diferentes tipos de abrasivos segundo sua natureza e propriedades [5].

Abrasivos Naturais				Abrasivos Sintéticos	
Dureza Superior (>7,0 Mohs)	Dureza Intermediária		Dureza Inferior (<5,5Mohs)		
Diamante (10 Mohs)	Abrasivos Silicosos	Outras Rochas/Minerais	Apatita	Carbeto de boro	Negro de fumo
Coríndon (9 Mohs)	Calcedônia	Calcario Argiloso	Calcita	Nitreto de boro	Cal
Esmeril (7 à 9 Mohs)	Chert	Basalto	Giz	Carbonato de Cálcio precipitado	Magnésia precipitada
Granada (6,5 à 7,5 Mohs)	Flint	Feldspato	Argila	Fosfato de Cálcio	Dióxido de manganês
Estauroлита (7,0 à 7,5 Mohs)	Novaculita	Granito	Diatomita	Óxido de cério	Periclasio artificial
	Quartzo	Micaxisto	Dolomita	Óxido de cromo	Carbeto de silício
	Quartzito	Perlita	Óxido de Ferro	Argila calcinada	Carbeto de tantaló
	Arenito	Pedra-pomes	Calcário	Diamante	Óxido de estanho
	Areia Silicosa	Conglomerado de Quartzo	Piçarra	Alumina Fundida	Carbeto de titânia
			Silte	Vidro	Carbeto de tungstênio
			Talco	Óxido de ferro	Óxido de zircônio
			Tripoli	Abrasivos Sintéticos	Silicato de zircônio
		Carbonato de cálcio	Abrasivos metálicos		

Além da classificação quanto à natureza do abrasivo, outra classificação está relacionada com a granulometria e morfologia do material. Dependendo do equipamento utilizado no processo de britagem, moagem e peneiramento, o grão pode apresentar arestas facetadas ou arredondadas. Os grãos de arestas facetadas são utilizados no mercado de lixas e os de arestas arredondadas são utilizados no mercado de discos de corte e rebolos [6].

O tipo de abrasivo a ser utilizado em um processo de usinagem está diretamente relacionado ao tipo de material que será usinado. A Tabela 2.2 mostra a aplicação para diferentes tipos de abrasivos [6].

Tabela 2.2 - Tabela de correlação entre o tipo de abrasivo e o tipo de material a ser usinado [6].

Tipo de abrasivo	Material a ser usinado
Óxido de Alumínio Cinza ou marrom (OAM).	Aços carbono, sem tratamento térmico, forjados, fundidos, uso geral.
Óxido de Alumínio Branco (OAB):	Aços temperados, cementados, alta liga utilizados na construção de ferramentas de corte, etc.
Óxido de Alumínio Cinza:	Mistura proporcional de OAM + OAB possui propriedades intermediárias aos dois componentes acima.
Óxido de Alumínio Rosa:	Propriedades semelhantes ao OAB, porém mais friável, indicado para a afiação de fresas, escareadores, machos, retificação de grandes áreas de contato, em aços sensíveis ao calor. Pontas montadas.
Carbeto de Silício Preto:	Ferro fundido comum, metais não ferrosos, materiais não metálicos.
Carbeto de Silício Verde:	Widia, vidro, pedras semipreciosas, etc.

2.2.1 Abrasivos aluminosos

Na produção de óxidos de alumínio fundidos a bauxita é a matéria-prima principal utilizada no processo de fabricação. A alumina eletrofundida apresenta uma composição de 93 a 99%-p de óxido de alumínio e de 1 a 7%-p de outros óxidos, tais como: TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 e outros elementos [6]. Essas impurezas irão influenciar diretamente as propriedades físicas, mecânicas e químicas do óxido de alumínio fundido.

A produção do óxido de alumínio pode ser obtida diretamente da fusão da bauxita em fornos Higgins ou basculante, originando o óxido de alumínio fundido marrom ou submeter a bauxita ao processo Bayer previamente para uma purificação eletroquímica e depois submetidos à fusão para obtenção do óxido de alumínio fundido branco [7].

É importante mencionar que além do processo de eletrofusão, outro processo utilizado para a fabricação de abrasivos aluminosos a partir da bauxita é a sinterização.

2.2.1.1 Óxido de alumínio marrom

O óxido de alumínio fundido marrom é considerado o abrasivo mais utilizado na indústria de abrasivos. O coríndon marrom é sub classificado pelo teor de titânia presente em sua composição que pode ser de alta titânia (aproximadamente 3,5%-p de TiO_2) ou baixa titânica (aproximadamente 1,3%-p de TiO_2). A titânia no óxido de alumínio marrom possui a função de reduzir a friabilidade do grão abrasivo. Dessa forma, o óxido de alumínio marrom de baixa titânia, conhecido também como óxido de alumínio marrom semi-friável, apresenta uma resistência mecânica superior ao óxido de alumínio fundido branco e inferior ao óxido de alumínio fundido marrom de alta titânia, também conhecido como óxido de alumínio marrom regular. Outra propriedade a ser considerada no óxido de alumínio marrom de baixa titânia é a sua capacidade de reposição de arestas à medida que o grão é fraturado [7]. De forma geral as aplicações dos óxidos de alumínio marrom eletrofundidos estão divididos da seguinte forma:

a) Aplicações do óxido de alumínio regular ou com alta titânia: utilizado na fabricação de rebolos, que exigem alta resistência mecânica do grão abrasivo e na fabricação de lixas para dar acabamento em peças com alto grau de rugosidade. É direcionado para corte de aços de baixa liga e materiais ferrosos [7].

b) Aplicações do óxido de alumínio semi-friável e baixa titânia: utilizados na fabricação de abrasivos destinados para o acabamento de peças e superfícies metálicas e poliméricas. Também utilizado para fabricação de rebolos, discos de corte e para operações de corte de metais sensíveis ao calor [7].

Os óxidos de alumínio regular e os semi-fráveis, após a moagem, podem ser submetidos a tratamentos térmicos entre 1000°C e 1300°C com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, uma vez que as impurezas orgânicas e micro trincas inseridas durante o processo de britagem e moagem são reduzidas. Dependendo do tempo, temperatura e composição química do óxido de alumínio marrom é possível o material adquirir uma coloração azul, conhecido no mercado de abrasivos como óxidos de alumínio *blue-fired* [7].

2.2.1.2 Óxido de alumínio branco

Óxido composto por 99 a 99,8% de alumina- α e 1 a 0,3% de impurezas como alumina- β . Essas impurezas influenciam diretamente na dureza e crescimento de cristal. Utilizado na usinagem de aços inoxidáveis e em trabalhos que exigem alto desempenho [7].

2.2.1.3 Óxido de alumínio eletrofundido rosa (baixa crômia) e rubi (alta crômia)

O óxido de alumínio fundido rosa e rubi correspondem aos óxidos produzidos a partir de alumina calcinada e óxido de cromo. Quanto maior o teor de cromia menor a friabilidade e maior a troca de calor durante o processo de usinagem desses óxidos com relação ao óxido de alumínio branco. São empregados na usinagem de aços de alta liga [8].

2.2.1.4 Óxido de alumínio eletrofundido violeta

O óxido de alumínio fundido violeta é obtido pela fusão de alumina calcina, com adição de 0,15%-p de cromia e 0,10%-p titânia. Apresenta uma tenacidade superior ao óxido de alumínio rosa em função do teor de titânia e utilizado para fabricação de rebolos resinado e vitrificados [9].

2.2.2 Alumina zircônia

Os óxidos de zircônia e alumina são obtidos pela fusão de alumina calcinada e óxido de zircônia de alta pureza em temperatura superior a 1900°C, seguidos por um resfriamento rápido. Esses grãos são angulares e com uma alta capacidade de reposição de arestas durante o processo de usinagem, fazendo com que as peças sejam usinadas de forma rápida e sem superaquecimento, sendo utilizados em processos em que são exigidos cortes rápidos e desbastes agressivos [8].

2.2.3 Carbeto de silício – SiC

Por meio do processo Acheson o carbeto de silício é obtido com a redução carbotérmica da sílica, com a utilização de um eletrodo de carbono onde a corrente elétrica passa através de uma mistura de areia de quartzo e carvão mineral na proporção de 60 e 40%-p, respectivamente. O processo para obtenção do carbeto de silício necessita de uma temperatura entre 1900°C e 2400°C. De acordo com o teor de pureza do carbeto de silício ele pode ter sua coloração variável de verde à preto. Essa classe de carbeto são geralmente recomendados para usinagem de materiais de baixa resistência mecânica a tração tal como: ferro fundido cinzento, ligas de bronze, latão, alumínio e para o polimento de peças cerâmicas, tal como granito [7].

2.2.4 Superabrasivos

O diamante natural, o sintético e os nitretos cúbico de boro (CBN) são classificados no mercado como superabrasivos. Os processos de produção desses materiais implicam em altas temperaturas e pressão, resultando em um

custo da ordem de mil vezes em relação a um óxido de alumínio [7]. Em algumas aplicações os superabrasivos são aplicados de maneira específica e em outras acabam competindo com os óxidos tradicionais.

2.3 Influência das impurezas nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do óxido de alumínio

A qualidade e a composição química dos grãos abrasivos são fundamentais para o aumento do desempenho e vida útil das ferramentas abrasivas.

Em 2016 Passos e Rodrigues [10] avaliaram a influência da titânia e do óxido de ferro III na coloração e friabilidade do óxido de alumínio marrom. Segundo os autores, o óxido de alumínio marrom quando tratados em atmosfera controlada, composição química específica, tempo e temperatura podem adquirir uma coloração azulada, tornando esses óxidos conhecidos no mercado como “*blue fired*”. Além da coloração outro aspecto a ser considerado é o aumento da vida-útil do material durante o processo de usinagem.

De acordo com os estudos de Passos e Rodrigues [10], a coloração azul está relacionada ao fenômeno óptico de transição eletrônica dos íons Fe^{2+} e Ti^{4+} , na forma de impurezas, os quais nestes estados de oxidação conferem a cor azul, mesmo fenômeno que ocorre na safira. Nesse contexto o tratamento térmico em atmosfera oxidante auxilia na formação de compostos óxidos com o ferro e titânio que podem estar presentes em estados de oxidação menos estável ou na forma metálica.

Outros autores que avaliaram a influência de impurezas nas propriedades de grãos abrasivos foram Höhne, Ulner e Kley [11]. Os autores estudaram a influência dos óxidos de cromo, ferro, manganês e titânia que são incorporados como íons ou pequenos defeitos na estrutura cristalina da alumina. Para estimar o teor dessas impurezas eles utilizaram técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Espectroscopia de Raios X (EDS). Höhne *et al* determinou a tensão limite de propagação de trincas e correlacionou os resultados com o desgaste abrasivo, devido a linearidade entre a probabilidade de iniciação de trinca e o desgaste para o grupo e materiais estudados.

2.3.1 Influência da nióbia nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do óxido de alumínio

A alumina é amplamente utilizada na indústria cerâmica avançada, principalmente para aplicações mecânicas e eletrônicas [12]. Para tais aplicações, a resistividade elétrica, a resistência mecânica e a dureza são propriedades importantes. No entanto, o alto ponto de fusão da alumina (2050 °C) requer uma alta temperatura de sinterização em torno de 1640 °C. Vários aditivos como sílica, manganês e titânia têm sido utilizados para diminuir a temperatura de sinterização, para a fabricação de substratos eletrônicos [13]. A redução da temperatura de sinterização é geralmente devida à formação de uma fase vítrea na alumina. Nesse mesmo contexto há vários estudos referente a utilização do óxido de nióbio como aditivo, ao qual os resultados preliminares mostram que altas densidades e boa resistência mecânica podem ser obtidas após a sinterização em temperaturas da ordem de 1450°C [14]. O diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 2.1) mostra um diagrama eutético em 1425 °C.

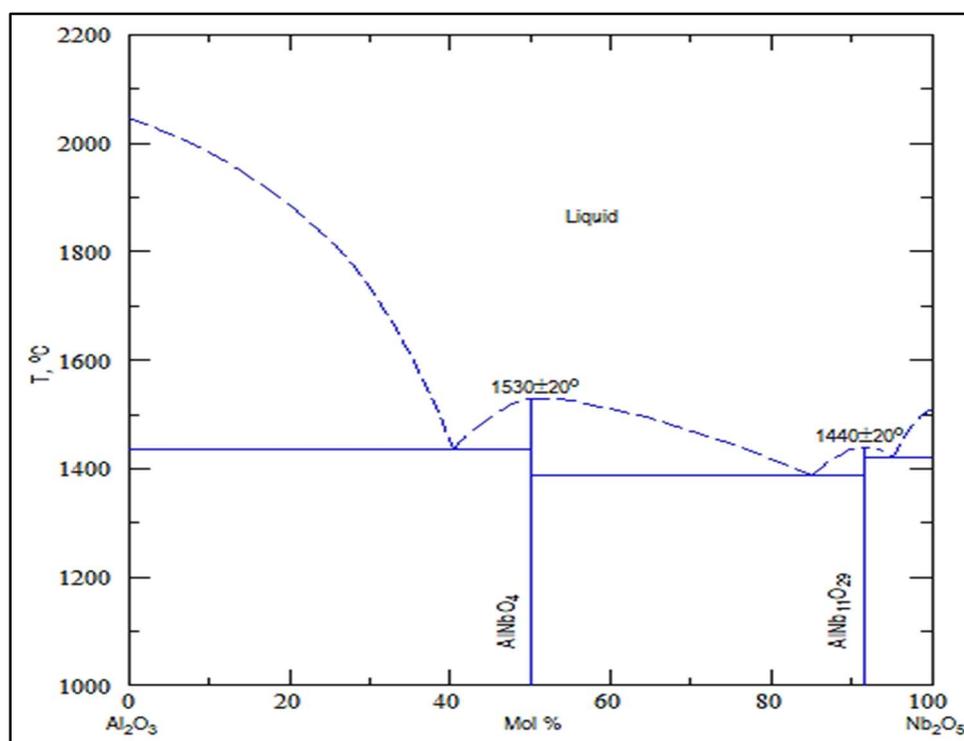


Figura 2.1 – Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [16].

Dessa forma o aumento de densidade pode ocorrer devido a formação de uma fase líquida transitória [14]. Embora pequenas quantidades de óxido de nióbio (1 a 6%-p) possam melhorar a densidade e as propriedades mecânicas de alumina sinterizada a temperaturas tão baixas quanto 1177 °C, as propriedades térmicas podem, no entanto, ser afetadas pela introdução deste aditivo. Como todos os estudos da adição de Nióbio na alumina estão relacionados com o processo de sinterização, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos dos aditivos de óxido de nióbio na alumina no processo de eletrofusão.

2.4 Processo de eletrofusão da alumina eletrofundida

Após o processo Acheson para síntese do carbeto de silício ter sido descoberto no final do século XX, a invenção do forno elétrico a arco Higgins foi fundamental para a produção do óxido de alumínio eletrofundido em 1904 [16]. Antes desse período os produtores de ferramentas abrasivas utilizavam apenas minerais naturais, mas devido às variações nas propriedades químicas e mecânicas e ao aumento na demanda de matérias-primas para fabricação de ferramentas abrasivas, o desenvolvimento de matérias-primas sintéticas em grande escala e com melhor controle de qualidade foi estimulado [17].

Em 1904, A. C. Higgins [18] desenvolveu um processo de eletrofusão em que o forno era composto apenas por uma carcaça metálica refrigerada a água. Esse tipo de forno é utilizado atualmente e é conhecido como forno Higgins. O fluxo de água corrente do lado externo da carcaça metálica (Figura 2.2) juntamente com uma fina camada de óxido de alumínio eletrofundido do lado interno formada durante o processo, exerce um papel de resfriamento e isolamento da carcaça do forno, suficiente para que a capa metálica não atinja o ponto de fusão, uma vez que a alumina apresenta um ponto de fusão de 2060°C, muito superior ao do aço carbono da capa com ponto de fusão de 1538°C.

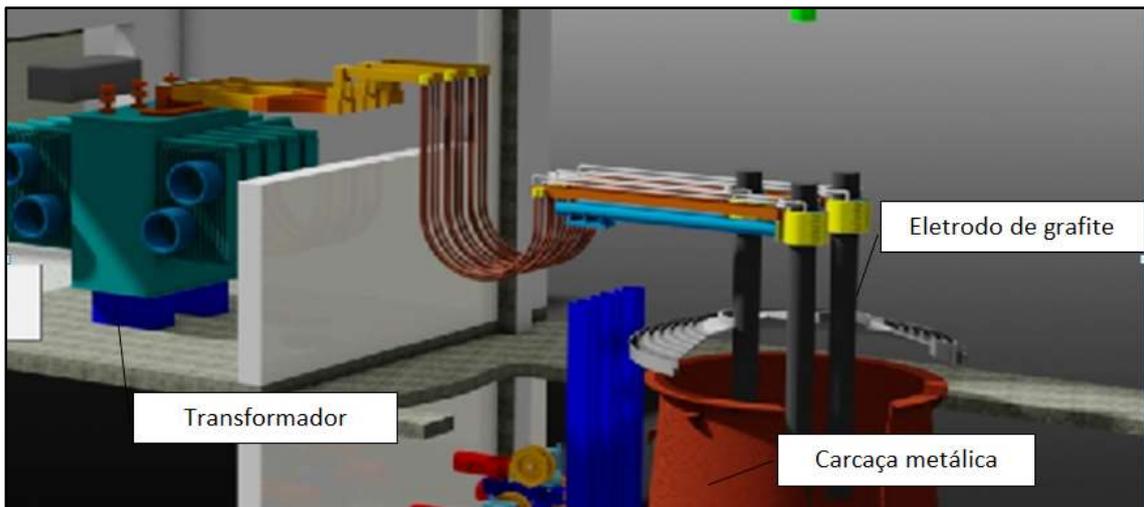


Figura 2.2 - Imagem ilustrativa de um forno elétrico a arco tipo Higgins. [Imagem cedida pela Elfusa].

Antes de acionar o forno, é realizada uma proteção no fundo do forno com material já eletrofundido, acima da carga de grafite, como pode ser observado na Figura 2.3.

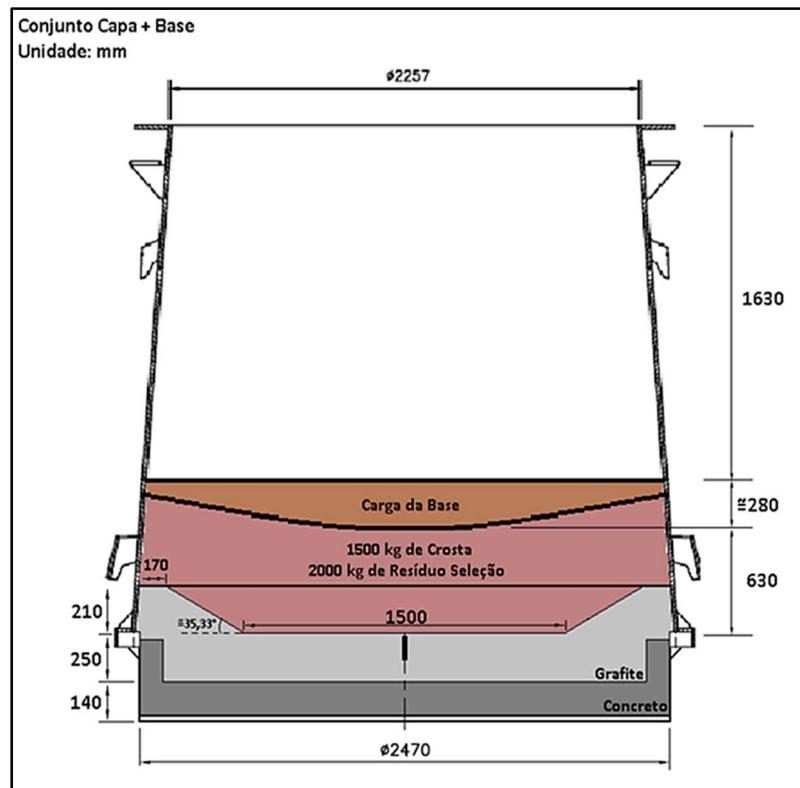


Figura 2.3 - Imagem ilustrativa da proteção de base utilizada nos fornos. [Imagem cedida pela Elfusa].

Acima das camadas de proteção é realizado um triângulo com material condutor de eletricidade de forma que os 3 eletrodos suspensos se conectem e realizem a passagem de corrente para iniciar o processo. O material de partida é consumido rapidamente, contudo o calor fornecido ao sistema permite a fusão da matéria-prima a base de alumina que forma um eletrólito líquido e mantém o forno ligado. Após a partida e estabilização do forno, o abastecimento do material é iniciado de forma contínua até o fim do processo de fusão [7].

A potência do forno é ajustada por intermédio de um sistema eletromecânico ou eletro-pneumático ao qual à medida que a potência cai o eletrodo se desloca para dentro do banho e à medida que ela aumenta o eletrodo é retirado do banho. Dessa forma, a potência do forno é mantida a mais constante possível [7].

No processo de fusão por batelada em forno Higgins a fusão dura aproximadamente 20 horas, enquanto no processo de fusão em forno basculante o processo é praticamente contínuo, de forma que o material ainda líquido é vertido em uma carcaça refrigerada a água. Após o processo de fusão o material ficará durante 72h aguardando o resfriamento. O processo de resfriamento é muito importante, pois é durante a solidificação da alumina que os cristais atingirão dimensões adequadas para conferir boas propriedades abrasivas aos grãos. Dessa forma o resfriamento deve ser lento. Nos óxidos eletrofundidos marrom as impurezas vão concentrar na fase líquida, na região inferior central a capa [7].

De forma resumida para a eletrofusão do óxido de alumínio marrom é necessário 2,2 MVA/h para produzir 1 tonelada de produto acabado, enquanto para produzir 1 tonelada de óxido de alumínio branco é necessário 1,5 MVA/h [7].

Com a evolução do mercado e com a necessidade crescente de fornos mais produtivos, cada vez mais os fornos Higgins vêm sendo substituídos por fornos basculantes. Esses fornos possuem em média 6 metros de diâmetro e à medida que eletrofundem o óxido de alumínio, o mesmo é vertido em painéis refrigerados com água possibilitando assim um sistema contínuo de produção [7].

Os fornos basculantes encontrados no mercado possuem uma fonte de alimentação de 10 MVA ou até maior e possuem a capacidade de produção de 24 toneladas a cada 4 horas de produção. Para efeito comparativo um forno Higgins com capacidade de 2 MVA possui a capacidade de 20t a cada 20h. No caso do forno basculante a geometria da capa onde o material é basculado tem forte influência no tamanho de cristal formado. Somente para exemplificar, ao bascular óxido de alumínio branco em uma capa com a proporção dimensional entre altura e diâmetro de 1:1 (Figura 2.4) o gradiente de resfriamento será semelhante à de um forno Higgins, formando cristalitos de alumina com crescimento dendrítico e pequena formação de alumina- β [7]. Dessa forma os grãos terão a fraturar em fragmentos grandes em plano bem definidos, mas com grande capacidade de recuperação de arestas. O mesmo material vertendo em uma capa de razão 1:2 (Figura 2.5), o resfriamento é muito rápido, gerando um material com composição mais uniforme, mas com teor superior de alumina- β . Nesse contexto, os grãos terão um crescimento direcional menor, formando cristais mais finos, resultando em fragmentos menores durante a fratura dos grãos.

A eletrofusão de óxido de alumínio marrom em forno basculante apresenta um rendimento superior a 20%-p de alumina quando comparado ao forno Higgins. O Fe-Si gerado durante o processo se acumula no fundo do forno de forma que após várias basculadas de alumina é necessário bascular em uma cama de areia o Fe-Si acumulado no processo [7].

O rendimento e a consistência do material basculado tende a ser melhor, quanto maior o teor de Al_2O_3 , uma vez que é menos complexo monitorar o processo e permite realizar um melhor controle da redução do TiO_2 , SiO_2 e Fe_2O_3 presentes na bauxita. Para produção de óxido de alumínio marrom, os moldes tendem a ser de perfil 1:2 e os grãos resultantes apresentam uma mistura de células dendríticas com fina camada de alumina equiaxial, juntamente com algumas inclusões de Fe-Si [7]

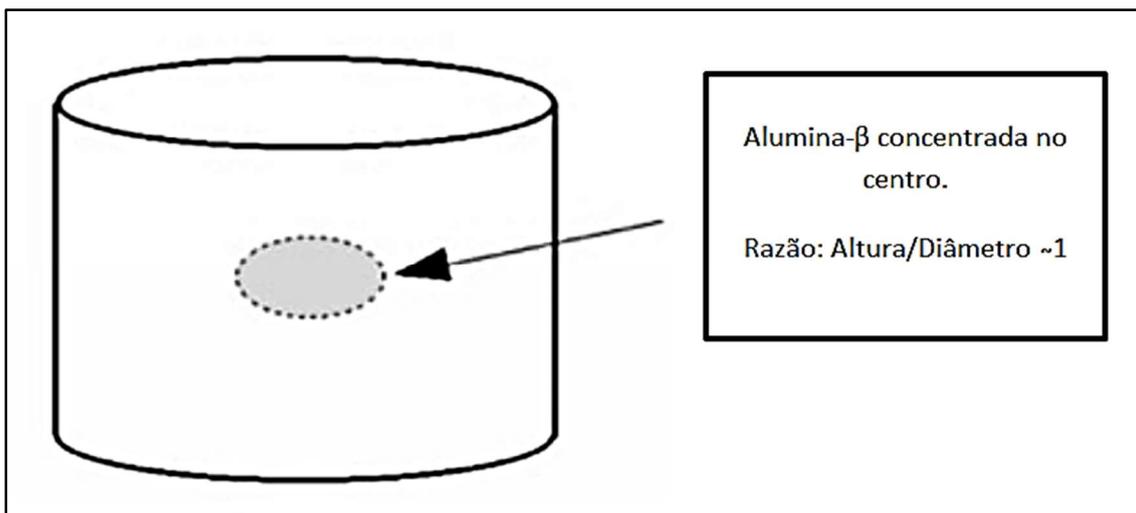


Figura 2.4 - Relação Altura/Diâmetro igual 1:1. A alumina- β fica concentrada no centro do bloco [7].

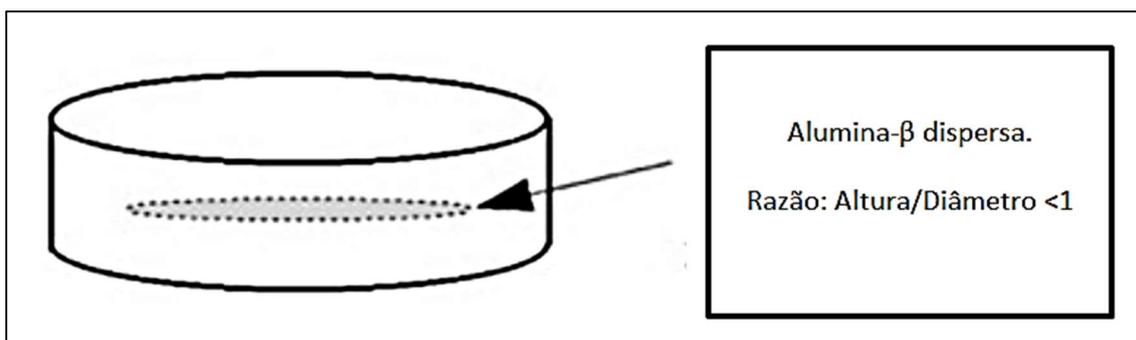


Figura 2.5 - Capa com relação altura/diâmetro 1:2. A alumina- β é dispersa ao longo do bloco [7].

Após o processo de eletrofusão, o material é submetido ao processo de cominuição. Os blocos são abertos, pré-selecionados em diferentes qualidades de pedras que são submetidas à britagem. Após essa etapa o material segue para reduções subsequentes em moinhos de rolo. Os processos de cominuição são de alto impacto e geram grãos anisotrópicos e irregulares. A morfologia do grão gera forte influência nas propriedades abrasivas. Outro aspecto importante é que durante o processo de cominuição, separadores magnéticos são instalados na linha a fim de garantir a remoção total de qualquer partícula metálica gerada durante o processo de fusão. Na Figura 2.6 é possível observar um resumo do processo [4].

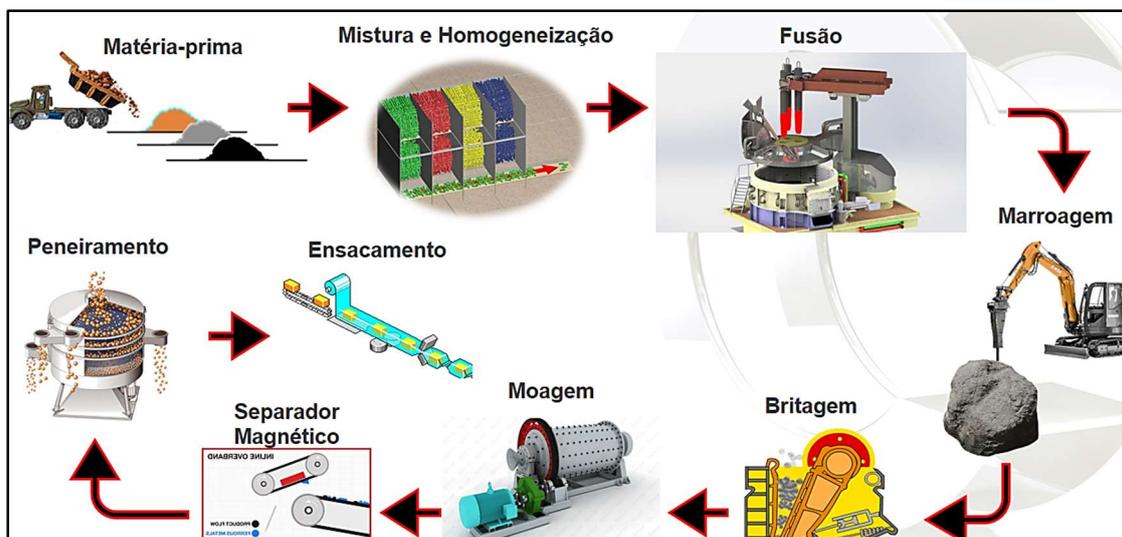


Figura 2.6 - Fluxograma de produção de óxido de alumínio eletrofundido. [Imagem cedida pela Elfusa].

2.4.1 Matérias-primas

De forma sucinta os óxidos de alumínio eletrofundidos têm como matéria-prima base a bauxita. Algumas outras matérias-primas como ilmenita, rutilo, cavaco de ferro, agente redutor e crômia podem ser utilizados para ajustar a composição do óxido eletrofundido a ser obtido.

2.4.1.1 Bauxita

A bauxita é a fonte natural do alumínio, sendo o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício. Segundo Bárdossy [19] a bauxita foi descoberta em 1821 pelo professor e cientista francês Pierre Berthier (1782-1861) da escola de minas de Paris na cidade de Les Baux, no sul de França [19]. A bauxita bruta (Figura 2.7) é composta por uma mistura de minerais com 70 a 85%-p de alumina sob a forma de: gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boemita $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$ ou diásporo- $\alpha\text{AlO}(\text{OH})$, juntamente com os óxidos de ferro, goethita e hematita. O mineral de argila caulinita e traços menores de anatásio e rutilo, podem estar presentes [8].



Figura 2.7 - Imagem ilustrativa do minério de bauxita. Cortesia da Mineração Curimbaba [8].

O percentual de óxidos de ferro na bauxita irá determinar a sua coloração. Assim a bauxita branca contém de 2 a 4%-p de óxido de ferro, ao passo que a bauxita vermelha essa proporção atinge 25%-p. A composição típica da bauxita utilizada no mercado corresponde a 40-60% de Al_2O_3 ; 10-30% de H_2O combinada e na forma de hidroxilas; 1-15% de SiO_2 livre e/ou combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de impurezas [20].

As bauxitas mais ricas nos minerais boehmita, $\alpha\text{-AlO(OH)}$, são encontradas em depósitos próximos as regiões da França e Grécia enquanto que as ricas em diaspório, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ estão localizadas nas regiões da China, Hungria e Romênia. Por fim as bauxitas de maior interesse comercial e ricas em gibsitais, Al(OH)_3 são encontradas entre os trópicos em países como Brasil, Jamaica, Austrália, Guiné, Guianas, Suriname e Índia [20].

Segundo Anjos *et. al* [21] a viabilidade econômica para a utilização da bauxita é definida pelos teores de óxido de alumínio presente que deve ser no mínimo de 30%.

Até metade do século XIX quase toda a bauxita era produzida na França e empregada, basicamente, para fins não metalúrgicos. Contudo, após o desenvolvimento do processo Hall-Héroult (1886), a alumina disponível foi, de modo crescente, usada para a produção do alumínio metálico. Porém, o desenvolvimento de aplicações para a bauxita não-metalúrgica sempre teve um papel importante, no qual incluem-se: abrasivos, refratários, produtos químicos, cimento aluminoso e outras aplicações [21].

Segundo dados da Associação Brasileira de alumínio-ABAL a produção no Brasil de bauxita no ano de 2009 foi 31.937.900 toneladas [22]. Cerca de 34,5% da bauxita produzido no mundo provém da Austrália, destacando-se, ainda, como principais produtores, em termos percentuais: Brasil 12,4%, China 11,3%, Guiné 8,6%, Índia 7,3%; Rússia 4,1%; Venezuela 3,4%.

A bauxita grau abrasivo é usada na produção de alumina fundida aplicada na fabricação de equipamentos de moagem, corte, desbaste e polimento. O critério utilizado para utilizar a bauxita na fabricação de alumina marrom baseia-se nas características físicas, mecânicas e químicas. As combinações importantes são: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , álcalis e água. De forma geral o teor de alumina deve ser o mais elevado possível para a melhor produtividade e redução das impurezas. O óxido de alumínio fundido marrom apresenta em média um teor de alumina de 95 a 98% de Al_2O_3 em sua composição, dureza 9 mohs, densidade de 3,94 à 3,98 g/cm^3 e ponto de fusão de 2050°C [22].

2.4.1.2 Alumina calcinada

A alumina calcinada é a matéria-prima primordial para a produção do óxido de alumínio eletrofundido branco. A alumina calcinada é produzida a partir da bauxita, porém o minério é purificado antes do processo de eletrofusão, por meio do processo Bayer, inventado em 1887 por Karl Bayer na Rússia. Nessa industrialização a bauxita é aquecida entre 150-200°C em um vaso de pressão em solução com hidróxido de sódio. Em seguida é separado o resíduo de ferro (lama vermelha) por filtração, uma vez que a gibbsita pura precipita com o resfriamento do líquido e sedimenta como hidróxido de alumínio fino [23]. Em seguida a gibbsita é submetida ao processo de calcinação produzindo o óxido

de alumínio. O processo Bayer possui a função de eliminar quase todas as impurezas da bauxita *in natura*, contudo devido à presença de hidróxido de sódio, deixa um resíduo de soda de 0,1 à 0,5%- de Na_2O na alumina calcinada [23]. Por meio da alumina calcinada é possível produzir o óxido de alumínio branco eletrofundido com teores de Al_2O_3 superiores a 99%. Quando comparado ao óxido de alumínio marrom, produzido diretamente da bauxita, o óxido de alumínio branco eletrofundido apresenta um custo em média de 5 vezes superior, em função do processo Bayer.

2.4.1.3 Óxido de nióbio

De acordo com o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. No Brasil as maiores reservas estão localizadas nos estados de Minas Gerais (75%), no município de Araxá; Amazonas (22%), no município de São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo; Goiás (3%), nos municípios de Catalão e Ovidor [24, 25].

O nióbio apresenta diversas aplicações, dentre as suas principais é aplicado como elemento de ligas para conferir melhores propriedades aos aços. Devido à sua característica em resistir à corrosão, o nióbio é utilizado para obtenção de superligas utilizadas em atmosferas oxidantes, corrosivas em alta temperatura, sendo amplamente aplicado em indústria química, automotiva, naval, civil, nuclear, entre outras. Também pode ser encontrado como componente de lâmpadas de alta intensidade e implantes cirúrgicos [25].

O óxido de nióbio ou nióbia apresenta coloração branca, encontra-se na natureza no estado sólido, estável insolúvel em água e inerte. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é largamente utilizado para a produção de capacitores cerâmicos, lentes ópticas, elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão, como também vem despertando interesse na área ambiental e energética [26-29].

Como aditivo de sinterização na alumina o pentóxido de nióbio produz uma redução na temperatura de sinterização desse material e promove o crescimento de grão [30].

Dentre os óxidos de nióbio podemos destacar: monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), respectivamente com os estados de oxidação +II, +IV e +V. Entre estes, o Nb₂O₅ é o óxido mais estável, conhecido e estudado entre os óxidos reportados [31, 32].

2.4.1.3.1 Propriedades do pentóxido de nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um material cerâmico aplicado amplamente em pesquisa e desenvolvimento. Em função das suas propriedades físicas e químicas esse material torna-se promissor para aplicações tecnológicas, tais como: catalisadores, sensor de gases, elemento semicondutor em células solares e fotocatalisador [33-35].

O Nb₂O₅ é considerado semicondutor do tipo n, ao qual possui duas regiões energéticas: uma de energia mais baixa (banda de valência) e outra de energia mais alta (banda de condução). Entre estas duas regiões há uma pequena descontinuidade de energia que dependendo das condições os elétrons podem superá-las, levando à formação de um par elétron/vacância (e⁻/h⁺). Essa descontinuidade de energia entre as duas bandas é definida como um intervalo de banda, em inglês (*band gap*) no qual, para o Nb₂O₅, apresenta valores entre 3,0 e 3,4 eV, ou seja, neste caso é necessário aplicar uma energia igual ou maior a estes valores para promover a formação do par elétron/buraco [33, 34].

O Nb₂O₅ apresenta um grande polimorfismo e, portanto, gera diferentes fases, defeitos e estruturas distintas, que influenciam diretamente nas propriedades e, por extensão, nas aplicações finais do material [33,34].

A formação das diferentes fases e estruturas é dependente da temperatura e do tempo do tratamento térmico, bem como, do material de partida, do método de síntese, dos níveis de impurezas e das interações com outros componentes [36,37].

Entre os diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb₂O₅, as três fases cristalográficas mais estudadas são: Pseudo-hexagonal, Ortorrômbica e Monoclínica [36, 37]. Em condições ambientais, a fase monoclínica é a

estrutura mais estável termodinamicamente, enquanto a fase pseudo-hexagonal é, particularmente, a menos estável [37].

2.5 Anisotropia na expansão térmica

A anisotropia nos coeficientes de expansão térmica dos grãos de uma cerâmica policristalina cria tensões internas o suficiente para gerar microtrincas. Essas trincas acabam se formando durante o resfriamento, o qual tem início na temperatura de sinterização, pois os grãos se contraem em diferentes direções cristalográficas. A presença de microtrincas internas em uma cerâmica policristalina tem influência direta nas propriedades mecânicas [30].

Na Figura 2.8, é demonstrada a expansão térmica da amostra de nióbia e alumina, ao qual é possível verificar a diferença entre elas. Dessa forma, a formação de microtrincas no corpo do material policristalino poderá ocorrer em amostras cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [29].

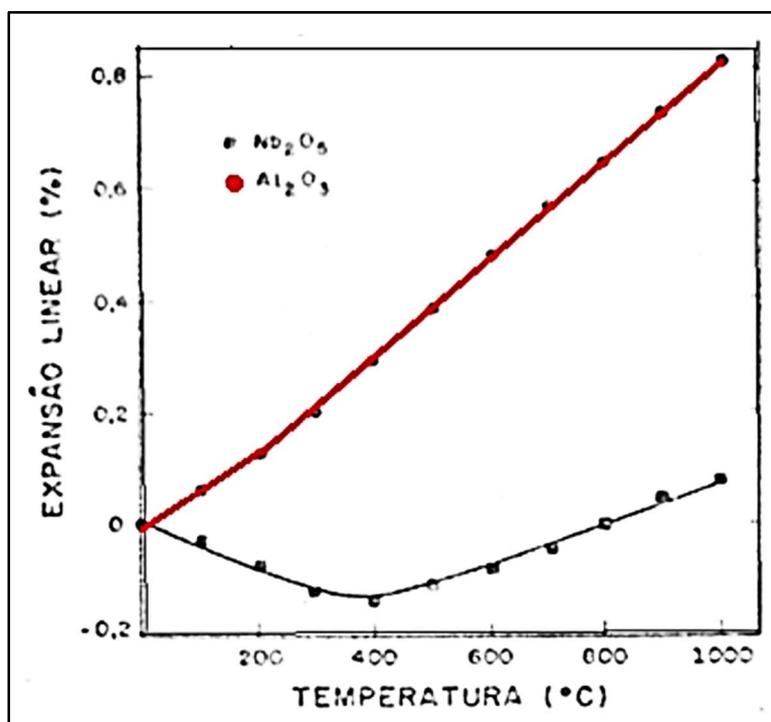


Figura 2.8 - Expansão linear da nióbia em relação a alumina [29]

2.6 Processo de purificação da bauxita

O processo de produção do óxido de alumínio marrom inicia-se com a homogeneização da bauxita juntamente com o agente redutor a base de carbono, fonte de titânia e cavaco de ferro de acordo com a especificação do produto a ser atingido. Todo o processo de transformação do mineral em seu produto consiste na purificação da bauxita e ajuste de alguns óxidos, pois estes exercem influência direta nas propriedades físicas e mecânicas do material. Durante o processo de produção, além do óxido eletrofundido, gera-se também uma liga metálica no fundo do forno. Dessa forma a adição de cavaco de ferro é necessário para o controle da liga. Esse tema será abordado com mais detalhes ao longo desse trabalho.

Durante o processo de purificação da bauxita algumas reações são de suma importância para que se possa entender o processo. As reações que cercam esse processo são de redução (ganho de elétrons), que fazem com que o óxido presente seja reduzido a metal para uma posterior separação.

As reações de redução (Equações 2.1, 2.2 e 2.3) de maior relevância ao processo durante a purificação da bauxita para a obtenção do óxido de alumínio marrom são [39].



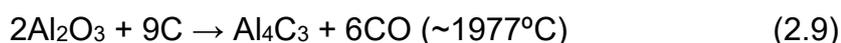
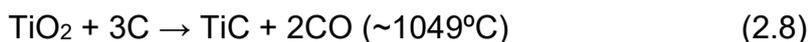
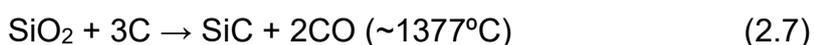
A prioridade de ocorrência de cada reação de acordo com a energia livre de Gibbs pode ser determinada de acordo com as condições de temperatura e pressão utilizando o diagrama de Ellingham (Figura 2.9) [40]. No diagrama é possível também verificar que se as condições de temperatura e pressão, entre outras variáveis, não forem rigidamente controladas, a presença de reações redutoras indesejadas pode ocorrer, como a redução do Al_2O_3 a alumínio metálico, que ocorre por volta de 2050°C , ocasionando um aumento da concentração de Al^o na liga de Fe-Si.



A ocorrência da redução da sílica para silício metálico pode ocorrer juntamente com a formação de SiO gasoso conforme as Equações 2.5 e 2.6 [40,41]



A determinadas condições de temperatura e pressão a formação de carbetos também é prevista de acordo com as Equações 2.7, 2.8 e 2.9 [40]:



A probabilidade da formação de carбето é aumentada quando o teor de alumina no banho ultrapassa a 98%, uma vez que o carbono é preferencialmente consumido nas reações das Equações 2.1, 2.2, 2.3. Entretanto, quando presente, o carбето de alumínio é de difícil remoção, uma vez que a equação 2.10 só é favorável acima de 2127°C [41].



O Al_4C_3 apresenta alta tendência de reação com oxigênio e hidrolisa em contato com água e resinas, causando assim a liberação do gás metano e podendo causar trincas nas ferramentas de corte ou desgaste, durante sua fabricação [41].

As impurezas como ferro e ferrosilício formados durante a eletrofusão são removidos posteriormente com auxílio de separadores magnéticos. Os separadores magnéticos de diferentes intensidades podem ser tanto de via seca quanto de via úmida, dependendo da qualidade e granulometria final do material a ser obtida. Em geral, para materiais com granulometria grossa e média, utiliza-

se separadores magnéticos suspensos e/ou de rolos e para materiais finos utiliza-se separadores magnéticos de filtro ou via úmida [41].

Nesse contexto, uma variável muito importante no processamento do óxido de alumínio marrom a ser considerado é que a liga de Fe-Si mantenha uma composição de 75%-p. de Fe e 15%-p. de Si para manter sua propriedade magnética e sua capacidade de cominuição por meio dos britadores e moinhos de rolo [41].

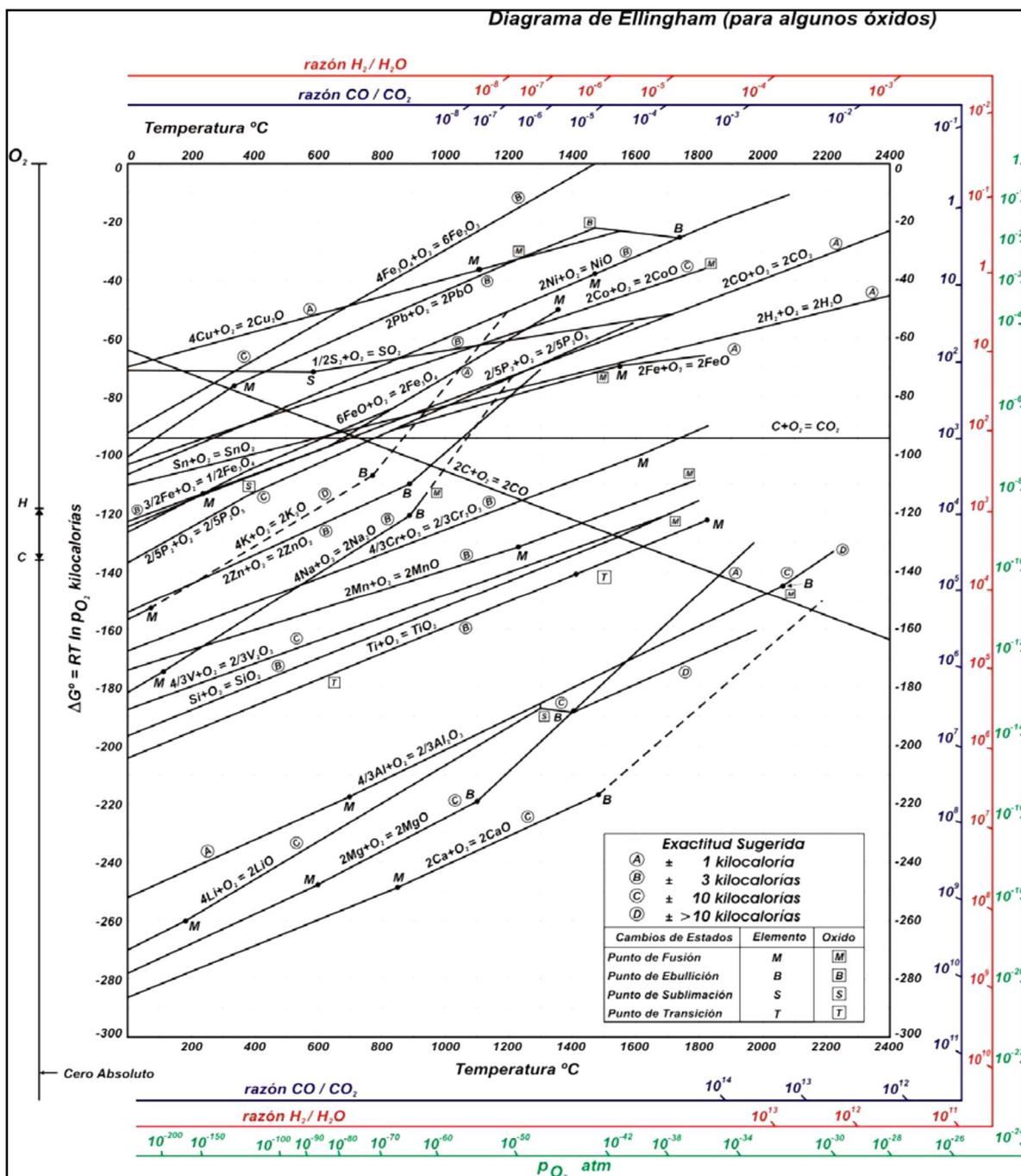


Figura 2.9 - Diagrama de Ellingham.[40]

Um fluxograma resumido da produção de óxido de alumínio eletrofundido marrom é apresentado na Figura 2.10.

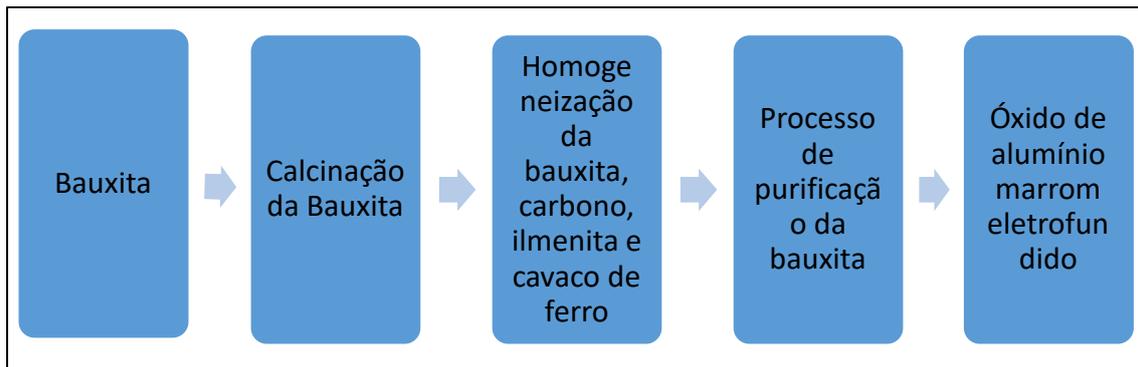


Figura 2.10 - Etapas de processo para produção do óxido de alumínio eletrofundido marrom [42].

O fluxograma da produção do óxido de alumínio eletrofundido branco é apresentado na Figura 2.11. Nesse processo a bauxita é a fonte de Al_2O_3 , contudo o minério é purificado antes do processo de eletrofusão, por meio do processo Bayer. Assim a bauxita é aquecida em um vaso de pressão com solução de hidróxido de sódio em temperaturas de 150 a 200°C. O material resultante é submetido ao processo de filtração para separação do resíduo a base ferro (lama vermelha) e a gibbsita pura que será sedimentada como hidróxido de alumínio após o resfriamento. Em seguida a gibbsita é então convertida em óxido de alumínio pelo processo de calcinação. O processo Bayer permite uma excelente purificação da bauxita, mas deixa um resíduo de soda de 0,1 a 0,4 %-p de Na_2O na alumina calcinada [42]. O processo de purificação da bauxita utilizando o processo Bayer para a produção do óxido de alumínio fundido aumenta em 5 vezes o custo do processo quando comparado ao processo utilizando diretamente a bauxita. Vale ressaltar que o Grupo Curimbaba, ao qual a Elfusa faz parte, não possui a tecnologia de refino de bauxita pelo processo Bayer (toda a alumina calcinada utilizada em seu processo industrial é adquirida de fornecedores externos).

Na eletrofusão do óxido de alumínio branco não ocorre nenhum processo de purificação. Nesse processo a principal preocupação é a conversão residual da soda proveniente do processo Bayer em sódio-alumina- β , que cristaliza lentamente em placas hexagonais na alumina. A alumina- β por apresentar menor ponto de fusão que a alumina, tende a concentrar nas regiões centrais

dos lingotes onde ficam os eletrodos e conseqüentemente maior temperatura do líquido [42].

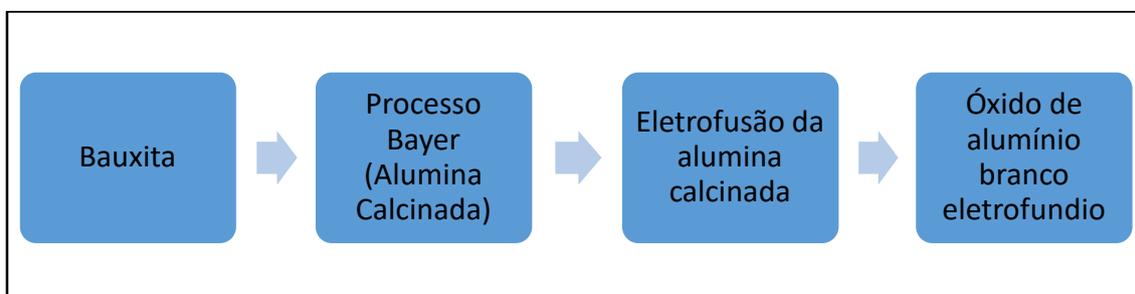


Figura 2.11 - Etapas de processo para produção do óxido de alumínio eletrofundido branco [42].

2.7 Métodos de caracterização de grãos abrasivos

Os óxidos de alumínio aplicados na indústria de abrasivos necessitam de um elevado controle de análises físicas, mecânicas e químicas. As análises mais utilizadas para garantir a qualidade desses materiais são:

- Difractometria de Raios X;
- Fluorescência de Raios X;
- Análise Granulométrica;
- Densidade Real e Densidade *Bulk*;
- Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS;
- Microscopia Óptica Estereoscópica;
- Refratariedade;
- Friabilidade;
- Ensaio de Abrasividade (ensaio de desgaste);
- Nanodureza.

2.8 Aplicações dos óxidos de alumínio em abrasivos

Os grãos abrasivos têm sua aplicação definida em função da sua composição química e granulométrica. A classificação em diferentes tamanhos de partículas dos grãos pode se dar por meio de peneira, aeroclassificadores e classificadores via úmida ao qual cada grão, dependendo do seu tamanho de

partícula, é classificado com números e quanto maior a numeração menor será o tamanho do grão, isto dentro das normas ANSI e FEPA. É a partir do seu tamanho que se define sua granulometria, variando do grão 16 (considerado grosso) ao 2500 (considerado superfino). Desta forma podemos usar a seguinte relação entre aplicação e granulometrias [43]:

- Desbaste Pesado – Grãos Grossos: 16, 24, 30, 36, 40 e 50
- Desbaste Leve – Grãos Médios: 60, 80 e 100
- Semi Acabamento – Grãos Finos: 120, 150 e 180
- Acabamento – Grãos Muito Finos: 220, 240, 280 e 320
- Polimento – Grãos Super Finos: 360, 400, 500, 600, 800, 1200, 1500, 2000 e 2500.

A definição do tipo de grão abrasivo, baseado na aplicação da ferramenta de corte, é fundamental para a qualidade e vida útil dela. Os grãos abrasivos podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais como rochas e esmeril (coríndon com impurezas de ferro) encontram-se restritos ao uso de produtos em madeira, enquanto o mineral crocus (óxido de ferro natural) é limitado ao uso em polimento para acabamento devido sua suavidade. A participação de minerais naturais em abrasivos é limitada a menos de 1%, pois a variação de suas propriedades físicas, mecânicas e químicas impacta significativamente na qualidade, por ser um material natural. Para materiais de mais elevada dureza como os metais, os abrasivos sintéticos são preferencialmente utilizados devido à sua qualidade constante, além de certo controle granulométrico e morfológico [43].

Nesse contexto, o óxido de alumínio é utilizado em aplicações metálicas, nas quais grandes forças são necessárias. Para materiais como vidros e materiais não metálicos utiliza-se o carbetto de silício. Por fim, materiais de alto custo como diamantes ou nitreto cúbico de boro são empregados em processos de polimentos especiais.

2.8.1 Rebolos, lixas, discos de cortes e jateamento

As ferramentas abrasivas podem ser do tipo aglomeradas, revestidas, natural, sintética, pastas ou livres. Dessa forma, na fabricação destas ferramentas são utilizadas partículas abrasivas livres ou incorporadas a resinas

poliméricas ou ligas vitrificadas. As principais propriedades controladas nestes grãos abrasivos são: dureza, morfologia, tamanho e composição [3]. Algumas das principais ferramentas abrasivas são os rebolos, disco de corte, lixas entre outros.

Os rebolos são ferramentas abrasivas conformadas que apresentam o ligante como matriz e os grãos abrasivos aderidos. São peças utilizadas em operação de desbastes e principalmente para remoção de material com precisão. Eles podem ser vitrificados, resinóides ou emborrachados, dependendo do ligante utilizado [1].

Os discos de corte são ferramentas abrasivas utilizadas em operação de corte e desbaste de diversos tipos de metais ferrosos e não ferrosos, como aço e suas ligas, ferro fundido nodular, aço inox, ferro batido, bronze duro, mármore, granitos, refratários e materiais não metálicos de alta resistência. Os discos são fabricados geralmente com ligas resinóides e submetidos a um tratamento térmico de cura, diferentemente do que ocorre ao rebolo vitrificado [44].

Já as lixas são consideradas abrasivos não-ligados, aos quais os grãos são aderidos em um papel ou tecido. São aplicados desde operações de remoção de material até o fino acabamento de superfície [1].

Os grãos livres, são abrasivos que podem ser aplicados de forma livre com auxílio de um fluido (ar, água ou alguma solução), por meio de uma máquina de alta pressão. Exemplo dessa aplicação são as máquinas de jateamento e as ceras para polimento [1].

Neste âmbito, a motivação para a realização de procedimentos experimentais está na avaliação de novas composições de grãos aluminosos eletrofundidos que possam apresentar melhor desempenho abrasivo em relação aos grãos disponíveis comercialmente, para utilização em lixas e grãos livres.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas e especificações utilizadas:

Os óxidos de alumínio apresentam grandes variações de composição química e distribuição granulométrica. Ambas as variáveis irão influenciar nas propriedades físicas, mecânicas e químicas desses materiais.

Para a eletrofusão do óxido de alumínio marrom semi-friável - OAM, utilizou-se como matérias-primas a alumina calcinada APF e ilmenita, cujas análises químicas são apresentadas na Tabela 3.1 e Tabela 3.2, respectivamente. Já para a eletrofusão do óxido de alumínio branco utilizou-se como matéria-prima apenas a alumina calcinada APF (Tabela 3.1).

Por fim para a eletrofusão do óxido de alumínio branco com adição de nióbia utilizou-se como matérias-primas a alumina calcinada APF (Tabela 3.1) e óxido de nióbio, cuja análise química está apresentada na Tabela 3.3. Uma vez que o óxido de alumínio marrom semifriável-OAM apresenta em sua composição 1,2%p. de TiO_2 , para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia, para efeitos comparativos utilizou-se esse mesmo teor (1,2%p.), porém de Nb_2O_5 .

Em seguida o material eletrofundido foi submetido ao processo de britagem, moagem e peneiramento.

Tabela 3.1 - Análise química da alumina calcinada APF utilizada na produção das amostras.

Elemento	Análise química (%)
Al_2O_3	99,55
TiO_2	0,01
SiO_2	0,02
Na_2O	0,37
Fe_2O_3	0,01
CaO	0,04

Tabela 3.2 - Análise química da Ilmenita utilizada na produção das amostras.

Elemento	Análise química (%)
Al_2O_3	1,03
TiO_2	60,43
SiO_2	0,33
Na_2O	0,00
FeO	37,11
CaO	0,15
ZrO_2	0,95

Tabela 3.3 - Análise química das impurezas da nióbia utilizada na produção das amostras.

Elemento	Análise química (ppm)	Elemento	Análise química (ppm)
Ta	960	Cr	0,50
Fe	2,80	Mn	0,60
Si	23,00	Co	0,30
Al	0,60	Cu	0,80

As especificações granulométricas e análises típicas utilizadas nesse trabalho para os óxidos de alumínio marrom semi-friável (OAM), óxido de alumínio branco (OAB) e óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb), encontram-se nas Tabelas 3.4 a 3.9.

Tabela 3.4 - Óxido de alumínio eletrofundido branco (OAB), grão 36 (FEPA) [45].

	Máximo	Mínimo	Unidade
#ASTM (mm)			
18 (1.0)	0	0	%
+25 (+0.71)	0	1	%
+30 (+0.6)	10	18	%
+35 (+0.5)	52	70	%
+40 (+0.425)	92	100	%
-40 (-0.425)	0	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,74	g/cm ³
Análise Química Típica			
TiO₂	0,00		%
SiO₂	0,00		%
Fe₂O₃	0,00		%
CaO	0,00		%
MgO	0,00		%
Na₂O	0,35		%
K₂O	0,00		%
Al₂O₃	99,65		%

Tabela 3.5 - Óxido de alumínio eletrofundido branco (OAB), grão 60 (FEPA) [45].

	Mínimo	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)			
35 (0.5)	0	0	%
+45 (+0.355)	0	1	%
+50 (+0.297)	10	18	%
+60 (+0.25)	52	70	%
+70 (+0.212)	92	100	%
-70 (-0.212)	0	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,71	g/cm ³
Análise Química Típica			
TiO₂	0,00		%
SiO₂	0,00		%
Fe₂O₃	0,00		%
CaO	0,00		%
MgO	0,00		%
Na₂O	0,35		%
K₂O	0,00		%
Al₂O₃	99,65		%

Tabela 3.6 - Óxido de alumínio marrom (OAM), grão 36 (FEPA) [45].

	Mínimo	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)			
18 (1,0)	0	0	%
+25 (+0,71)	0	1	%
+30 (+0,6)	10	18	%
+35 (+0,5)	52	70	%
+40 (+0,425)	92	100	%
-40 (-0,425)	0	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,74	g/cm ³
Análise Química Típica			
TiO₂	1,30		%
SiO₂	0,55		%
Fe₂O₃	0,10		%
CaO	0,20		%
MgO	0,10		%
Na₂O	0,10		%
K₂O	0,05		%
Al₂O₃	97,6		%

Tabela 3.7 - Óxido de alumínio marrom (OAM), grão 60 (FEPA) [45].

	Mínimo	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)			
35 (0.5)	0	0	%
+45 (+0.355)	0	1	%
+50 (+0.297)	10	18	%
+60 (+0.25)	52	70	%
+70 (+0.212)	92	100	%
-70 (-0.212)	0	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,71	g/cm ³
Análise Química Típica			
TiO₂	1,30		%
SiO₂	0,55		%
Fe₂O₃	0,10		%
CaO	0,20		%
MgO	0,10		%
Na₂O	0,10		%
K₂O	0,05		%
Al₂O₃	97,6		%

Tabela 3.8 - Óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb), grão 36 (FEPA).

	Mínimo	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)			
18 (1.0)	0	0	%
+25 (+0.71)	0	1	%
+30 (+0.6)	10	18	%
+35 (+0.5)	52	70	%
+40 (+0.425)	92	100	%
-40 (-0.425)	0	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,74	g/cm ³
Análise Química Almejada			
Nb₂O₅	1,20		%
TiO₂	0,00		%
SiO₂	0,10		%
Fe₂O₃	0,05		%
CaO	0,00		%
MgO	0,00		%
Na₂O	0,30		%
K₂O	0,00		%
Al₂O₃	98,25		%

Tabela 3.9 - Óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb), grão 60 (FEPA).

	Mínimo	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)			
35 (0.5)	0	0	%
+45 (+0.355)	0	1	%
+50 (+0.297)	10	18	%
+60 (+0.25)	52	70	%
+70 (+0.212)	92	100	%
-70 (-0.212)	0	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,71	g/cm ³
Análise Química Almejada			
Nb₂O₅	1,20		%
TiO₂	0,00		%
SiO₂	0,10		%
Fe₂O₃	0,05		%
CaO	0,00		%
MgO	0,00		%
Na₂O	0,30		%
K₂O	0,00		%
Al₂O₃	98,25		%

Nas Tabelas 3.5 e 3.6 não é apresentado a especificação do teor de Nb₂O₅, uma vez que se trata de valores ainda a serem definidos após o estudo deste trabalho

3.1.1 Preparação dos materiais

As amostras foram produzidas no forno piloto de eletrofusão da Elfusa e foram analisadas por Fluorescência e Difração de Raios X para análise de impurezas de fases presentes.

Já é conhecido que as impurezas tais como Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , influenciam na abrasividade e coloração do material e nesse trabalho investigamos a influência do Nb_2O_5 . Para isso, foi realizado a eletrofusão de óxido de alumínio marrom semi-friável-OAM (Figura 3.1), óxido de alumínio branco-OAB (Figura 3.2) e óxido de alumínio branco adicionando 1,2% de nióbia – OAB-Nb (Figura 3.3) a fim de comparar as propriedades abrasivas.

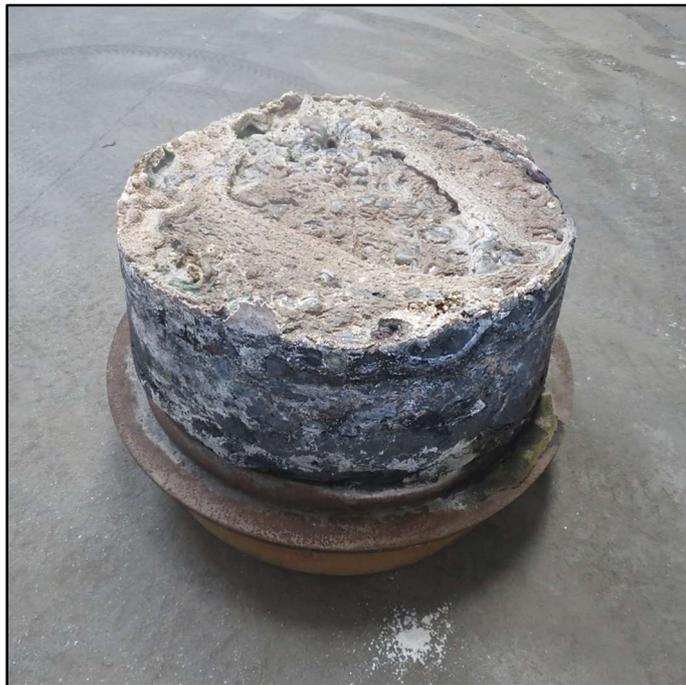


Figura 3.1 - Bloco de óxido de alumínio marrom semi-friável obtido no forno piloto da Elfusa.



Figura 3.2 - Bloco de óxido de alumínio branco obtido no forno piloto da Elfusa.



Figura 3.3 - Bloco de óxido de alumínio branco com nióbia obtido no forno piloto da Elfusa.

Após a eletrofusão, o bloco foi aberto, britado, moído e classificado em peneiras. Além disso, as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica

de varredura com EDS (espectroscopia de energia dispersiva) acoplados para a observação da superfície das partículas e identificação de elementos químicos. Em seguida as amostras foram analisadas em granulometria, densidade aparente, densidade real, refração, nanodureza instrumentada e resistência ao desgaste.

O principal critério para avaliação do desempenho das partículas abrasivas foi o ensaio de desgaste, friabilidade e nanodureza instrumentada.

3.2 Metodologia empregada

3.2.1 Análise química

A Fluorescência de Raios X é uma técnica não destrutiva que permite tanto uma análise qualitativa (identifica os elementos presentes) quanto quantitativa dos elementos químicos presentes. Os raios X incidem sobre a amostra e excitam os átomos que, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração [46].

De forma resumida, a análise por Fluorescência de Raios X consiste em três fases:

- 1) Excitação dos elementos que compõe a amostra;
- 2) Dispersão dos raios X característicos;
- 3) Detecção desses raios X.

Antes da análise foi necessário a preparação das amostras, cada uma foi submetida ao processo de moagem em um moinho de carbeto de tungstênio da marca AMEF, modelo AMP1, durante 60 segundos. Após a moagem, 6g de material foram pesados em uma balança da marca Mettler, modelos AE200, e homogeneizados com 0,6g de fundente de tetraborato de lítio da marca ExpectroFlux-10110D em um cadinho de platina. Em seguida, a mistura foi submetida à fusão a 1200°C. Após o resfriamento e remoção do cadinho de platina, a amostra foi analisada utilizando um equipamento de Fluorescência de Raios X, modelo AXIOS MAX - DY5912, da Malvernpanalytical.

3.2.2. Difração de raios X

Utilizou-se a técnica de Difração de Raios X para avaliar a formação e a presença de diferentes fases, que pudessem justificar a mudança de abrasividade do óxido de alumínio branco com nióbia com relação ao óxido de alumínio marrom e ao óxido de alumínio branco.

As amostras foram caracterizadas inicialmente para a identificação das fases cristalinas presentes no pó. Em todas as medidas de DRX foram mantidas as condições experimentais. As análises foram analisadas no equipamento Malvernpanalytical, modelo X'Pert PRO MPD - DY3348, da Elfusa. As amostras foram moídas em um moinho de carbeto de tungstênio da marca AMEF, modelo AMP, até que o material atingisse 99% de suas partículas passantes numa malha de 325 mesh ($< 44 \mu\text{m}$).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Uma técnica muito utilizada tanto na análise de microestrutura quanto para identificação das fases é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) [45]. Por meio desses equipamentos pode-se:

- a) Entender as correlações microestruturais, defeitos e propriedades;
- b) Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas;

A microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS foi utilizada para a observação da superfície dos grãos abrasivos obtidos, podendo assim justificar a mudança de propriedades físicas e mecânicas dos óxidos de alumínio branco com nióbia em relação ao óxido de alumínio marrom e branco. Para este trabalho foi utilizado o microscópio de varredura da marca Philips XL-30 FEG operando a 15 kV equipado com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) Bruker em amostras recobertas com camada de carbono.

Foram utilizados detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), o primeiro para a avaliação da topografia e o segundo para avaliar qualitativamente a composição química.

3.2.4 Caracterização granulométrica

A análise granulométrica de partículas sólidas determina o tamanho delas, bem como a proporção com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. Para partículas esféricas, cilíndrica ou cúbica a determinação do tamanho se dá convencionalmente pela medida do seu raio ou diâmetro, diâmetro da base, altura e do comprimento da aresta, respectivamente. Contudo, quando se trata de materiais cerâmicos, a forma irregular das partículas predomina, fazendo-se assim o uso do conceito de tamanho equivalente, que é determinado pela medida de uma propriedade dependente do tamanho da partícula, relacionando-a com uma dimensão linear [47]. Assim, existem diversas técnicas de análise granulométrica, que se aplicam a faixas granulométricas bem definidas. A escolha da técnica está relacionada diretamente à norma e aos tamanhos de partículas que se deseja medir.

O método mais utilizado para especificar a granulometria em um abrasivo é por meio da utilização de peneiras. Os furos das peneiras com tamanho pré-estabelecidos irão limitar os tamanhos do grão e dessa forma, nenhum grão além do tamanho que se quer estará presente. A classificação mais usual é a da norma norte-americana ANSI B74.12 [19] e a norma europeia FEPA-Standard 42-1:2006 [45], sendo essa última utilizada nesse trabalho. Ambas as normas especificam o tamanho de grão por meio do número de fios que uma área padrão de uma polegada quadrada da peneira contém. O número de abertura do tecido metálico presente em uma polegada linear (25,44mm) é definida como malha e a abertura é definida como o espaço livre entre dois fios adjacentes da tela, medidos pelo lado interno dos fios [49]. Na Figura 3.4 segue um exemplo de malhas com diferentes tamanhos de aberturas.

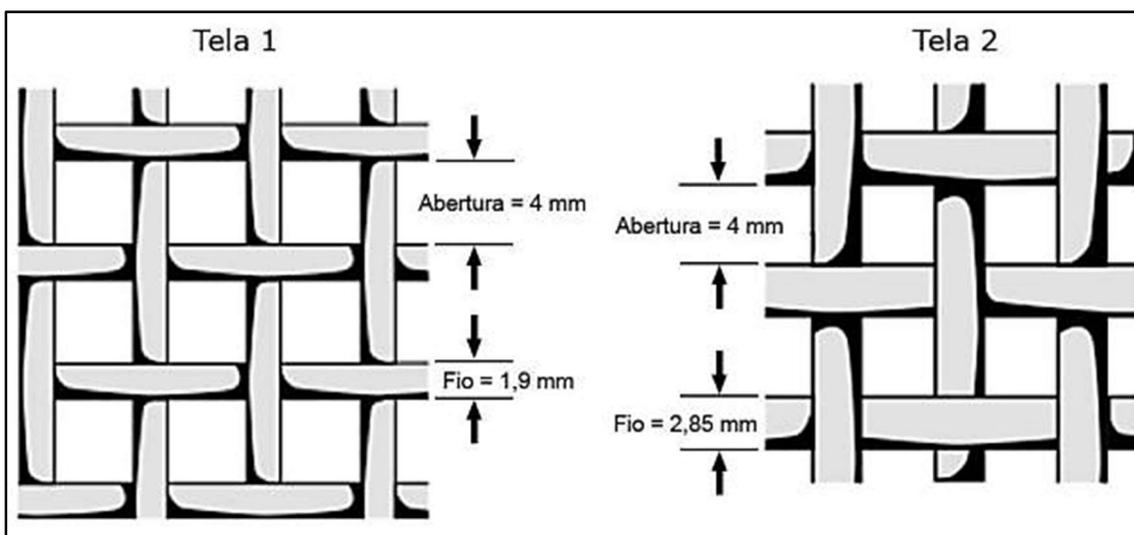


Figura 3.4 - Exemplo de malhas com diferentes tamanhos de abertura.

Para algumas caracterizações os grãos são tão pequenos, que são denominados pós impalpáveis e não mais podem ser analisados utilizando-se peneiras. Para esses grãos, criou-se uma medição baseada no tempo de decantação em solução aquosa [49].

Os grãos 36 e 60 (FEPA) foram analisados com peneiras padrões (Tabelas 3.1 a 3.6). Assim uma faixa de limites pode estar presente em um dado tamanho, com um limite máximo de grosso e uma percentagem mínima de finos. Para determinação da granulometria dos materiais foi utilizado uma sequência de peneiras com aberturas definidas de acordo com a ASTM E 11 [50], sendo as peneiras de maiores aberturas na parte superior e as peneiras com as menores aberturas na parte inferior. Nessa etapa, o material foi pesado em uma balança da marca Mettler, modelo PB 5001S previamente e adicionado na parte superior da sequência de peneiras.

Em seguida esse conjunto foi submetido a um sistema de vibração, Rotap, modelo RX-29, no qual o material foi vibrado e batido durante um determinado tempo para que o mesmo passe pelas peneiras. Exemplificando, se na sequência de peneira a primeira tiver uma malha de 100 μm e todo o material passar pela peneira, conclui-se que o material não contém partículas com tamanho superior a 100 μm . Se a próxima peneira tiver uma abertura de 70 μm e 10% do material ficar retido nessa peneira, conclui-se que 10% do material

está com tamanho de partícula na faixa de 70 a 100 μm . Assim, com a sequência de peneiras apropriadas, pode-se obter a completa distribuição granulométrica do material.

3.2.5 Densidade real (D_r) e densidade *bulk* (D_b)

A densidade é empregada para converter a massa em volume e vice-versa. Matematicamente a densidade (d) é definida pela razão da massa de uma substância (m) e o seu volume (v)- Equação 3.1.

$$d = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

Os termos “densidade” e “massa específica” são frequentemente usados indistintamente. Em unidades métricas eles têm o mesmo valor numérico.

No caso de agregados minerais são determinados dois tipos de densidade:

- Densidade real do grão;
- Densidade bulk do grão.

Densidade Real (D_r):

Corresponde a massa específica real (Y_s) em relação a massa específica da água ($Y_a=1\text{g/cm}^3$), ou seja, $D_r= Y_s/Y_a$. A massa específica, Y_s , é a razão entre o peso seco do grão (P_s) e o volume da parte sólida (V_s). Este volume inclui a parte sólida do agregado e o volume dos poros impermeáveis (considerado aqui como parte integrante do volume dos sólidos). A densidade real é determinada no laboratório por (Equação 3.2):

$$D_r = \frac{P_s}{P_s - P} = \frac{Y_s}{Y_a} \quad (3.2)$$

Nessa equação, P_s corresponde ao peso do agregado seco (g), P_i (g) corresponde ao peso do agregado após ser imerso em água durante 24 horas.

A massa específica real (Equação 3.3) foi determinada com a utilização de um picnômetro a gás da marca Micrometrics, modelo accuPyc 1330. A técnica consiste em inserir a amostra em uma câmara do picnômetro de volume conhecido e em seguida o vazio existente no interior da câmara é preenchido com gás hélio. Com a diferença de volume do gás hélio utilizado para preencher a câmara vazia (v_i), a câmara cheia (v_f) e a massa do material seco (P_s), é possível determinar a massa específica real (D_{rp}).

$$D_{rp} = \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{P_s}{(v_i - v_f)} \right) \quad (3.3)$$

Densidade *Bulk* (D_b):

A densidade *bulk* ou volumétrica é dada pela relação entre a massa de partículas necessária para preencher um recipiente de volume conhecido, em unidades de g/cm^3 . Esta densidade é influenciada pela geometria, pelo tamanho e pelas imperfeições presentes nas partículas, tais como poros e rugosidade.

Dois expressões de densidade *bulk* são utilizadas:

- Densidade *bulk* solta: medida colocando os sólidos em recipiente de volume conhecido sem nenhuma vibração;
- Densidade *bulk* empacotada: medida após a vibração ou empacotamento dos sólidos no recipiente.

Para a determinação da densidade *bulk* solta foi utilizado o aparato mostrado na Figura 3.5.

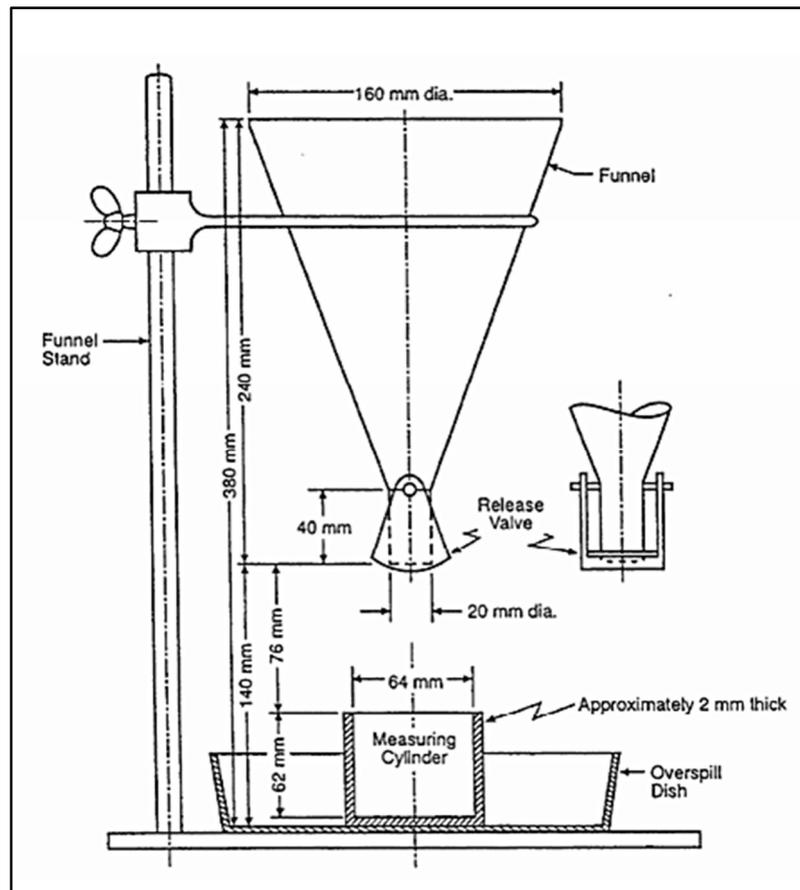


Figura 3.5 - Aparato utilizado para realizar a densidade bulk, solta em macrogrão [45].

Para a determinação da densidade *bulk*, as partículas analisadas foram secas em uma estufa a temperatura de 100°C durante 1h. Em seguida as partículas foram resfriadas a temperatura ambiente e, então, foram transferidas para o funil (Figura 3.5). O funil é aberto e os grãos escoam para um recipiente de forma cilíndrica, cujo volume é conhecido. Após a transferência de material para o cilindro, o excesso é retirado com o auxílio de uma régua com a face plana, de forma a se evitar acúmulos ou depressões dos grãos, pois o material deve estar nivelado com a superfície do recipiente. Em seguida, o material foi removido do recipiente e teve sua massa medida com o auxílio de uma balança da marca Mettler, modelo AE200. Com o volume do recipiente (v) e a massa do material (m), calcula-se a densidade *bulk* solta utilizando a equação 3.4 [45].

$$D_{rp} = \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{m}{v} \right) \quad (3.4)$$

Os ensaios de cada amostra foram realizados em triplicata pelo mesmo analista, de forma que os valores entre uma medição e outra não ultrapassassem de $0,02 \text{ g/cm}^3$ de divergência (no caso das amostras que tiveram a divergência superior a $0,02 \text{ g/cm}^3$ uma quarta medição foi realizada).

3.2.6 Ensaios de nanodureza instrumentada

Cada vez mais é utilizado como ferramenta para determinação e caracterização mecânica de materiais nanoestruturados, filmes finos e materiais cerâmicos, o método de ensaio por penetração instrumentada (EPI), *Instrumented Indentation Test* (IIT), também conhecido como método sensível à profundidade de penetração, *Depth Sensing Indentation* (DSI). Essa técnica se destaca pela sua rapidez e capacidade em se determinar propriedades mecânicas e caracterizar novos materiais, independente da dureza, sendo que este método é frequentemente o único que possibilita a pesquisa de propriedades em regiões diminutas de materiais ($< 200 \text{ nm}$), constituintes individuais, partículas em sistemas multifase, etc [51]. Os equipamentos de medição hoje utilizados, possibilitam vários meios de controle, tanto pelo monitoramento contínuo da força aplicada, quanto pela profundidade de penetração, permitindo que as medições sejam realizadas de forma a se extrair importantes propriedades dos materiais. Muitos equipamentos de EPI, no entanto, são inerentemente controlados por dispositivos de força. Mesmo quando operados no modo de controle de deslocamento, eles tipicamente aplicam pequenos incrementos de força até que a profundidade de penetração requerida seja alcançada [52].

As medições de propriedades dos abrasivos foram realizadas em Nanoidentador Hysitron TI950. O processo de preparação dos abrasivos iniciou com a mistura de cada material abrasivo de alumina com baquelite de alta resistência mecânica (na proporção de 1 parte de alumina e 3 partes de baquelite) e embutimento em sistema de prensagem a quente. Para caracterização microestrutural dos abrasivos de alumina, a preparação metalográfica dos materiais seguiu as etapas tradicionais, com operação de lixamento manual com lixas de granulometria de 600 e 1200 *mesh*.

A operação do polimento mecanizado foi efetuada com suspensão de diamante com granulometria de 6 μm e com pasta de diamante com granulometria de 3 μm e 1 μm (acabamento). As micrografias das partículas abrasivas foram realizadas com o microscópio do nanoindentador.

Foi utilizado a carga de 1500 μN para as indentações em todos os abrasivos. Este valor foi definido após a realização de testes preliminares de carga em todos os abrasivos, onde foi verificado que para cargas de 2000 μN e 5000 μN ocorreu uma descontinuidade na região de carregamento na curva “CARGA X PROFUNDIDADE” (representado por um patamar horizontal), o que sugere a ocorrência de trincamento dos abrasivos. A Figura 3.6 apresenta os testes realizados no abrasivo de óxido de alumínio branco com nióbia, evidenciando a presença dos patamares nas curvas (indicados por setas). Foram realizados testes com carga de 1000 μN nos grãos de alumina e verificou-se que a profundidade de penetração era de 30 nm, valor este muito baixo para garantir uma medição adequada das propriedades dos materiais abrasivos.

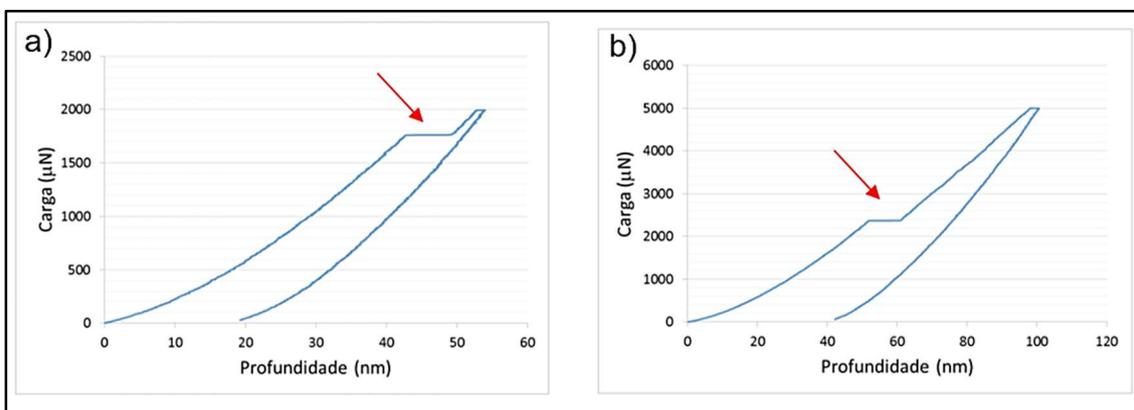


Figura 3.6 - Curvas de carga com a presença de patamares (indicados com setas vermelhas), sugerindo o trincamento do abrasivo de alumina: (a)carga de 2000 μN e (b) carga de 5000 μN .

Para as medições de propriedades nos grãos de alumina, foi realizado um padrão em formato de matriz 3X3 (9 pontos), com distância de 15 μm entre cada medição. Um exemplo de grão de alumina preparado metalograficamente é apresentado na Figura 3.7. Nesta mesma figura é indicado, pelo quadrado em

vermelho, o posicionamento aproximado da região de medição. A Figura 3.7(b) apresenta o esquema das medições realizadas nos grãos de alumina.

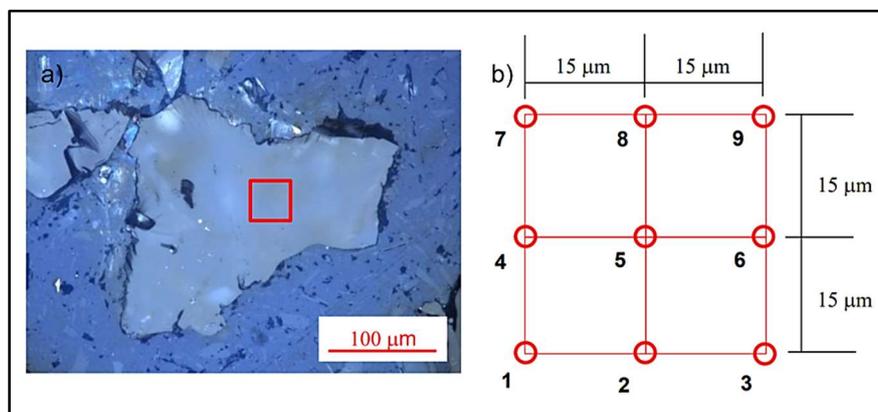


Figura 3.7 - (a) Micrografia da partícula do óxido de alumínio eletrofundido, indicando a posição aproximada das medições (quadrado vermelho) e (b) esquema das medições realizadas.

3.2.7 Ensaio de friabilidade:

O ensaio de friabilidade tem como objetivo mostrar o percentual de quebra de determinado grão abrasivo após ser submetido um processo de moagem. Para a determinação dessa propriedade os grãos classificados são submetidos a uma moagem durante 10 minutos em um moinho de bolas (Figura 3.8) e após um tempo são passados por uma peneira e verificada a quantidade de material que passou em uma determinada tela padrão.



Figura 3.8 - Equipamento utilizado para analisar a friabilidade. Cortesia da Elfusa.

Para o ensaio deve-se utilizar 500 gramas do grão nominal. Para os grãos que serão analisados nesse trabalho para a obtenção do grão nominal é utilizado o seguinte procedimento.

Grão 60: Passar através da malha 50 e reter na malha 60 mesh.

Após o término do ciclo de moagem o material é removido por completo e o moinho é limpo com auxílio de um pincel, tomando-se todo o cuidado para que todo o material volte para as peneiras. Em seguida, os materiais removidos do moinho foram passados pela peneira de # 70 mesh (o material deve ser submetido por 5 minutos a rotap). Para facilitar o entendimento deste trabalho adotou-se o conceito de índice de resistência à fratura do grão (IRF). O IRF representa o quão resistentes são as partículas do abrasivo em relação a fratura e é calculado pela equação 3.5.

$$IRF = \frac{\text{Peso da amostra retida na tela após a moagem (g)}}{\text{Peso da amostra inicial total}} \times 1000 \quad (3.5)$$

Enquanto no cálculo da friabilidade é avaliado o peso de material que passa pela peneira, no IRF é avaliado o peso das partículas que ficaram retidas

nas peneiras (que resistiram a fratura). É conhecido que a forma apresentada pelas partículas influencia diretamente no IRF do material. Assim, partículas mais facetadas apresentam um IRF inferior em relação às partículas mais arredondadas, para uma mesma granulometria. Para amenizar o efeito da forma das partículas no IRF, é calculado na equação 3.6 o índice de resistência à fratura, IRFN. Onde D_r é a densidade real (g/cm^3) e D_b é a densidade bulk (g/cm^3)

$$\text{IRFN} = \frac{\text{IRF} * D_r}{D_b * 100} \quad (3.6)$$

3.2.8 Ensaios de desgaste

O tribômetro roda de borracha é recomendado para simulação de desgaste abrasivo a baixas tensões, utilizando-se abrasivo seco como partícula abrasiva, conforme norma ASTM G65 [52]. Os ensaios foram conduzidos no equipamento do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Mecânica da Escola Politécnica.

O abrasivo é introduzido entre a interface do corpo de prova e da roda giratória com uma borda de borracha de dureza específica. O corpo de prova é pressionado contra a roda giratória com uma força específica por um braço de carga, enquanto um fluxo controlado de abrasivo é aplicado na superfície da amostra. A face de contato da roda gira na direção do fluxo do abrasivo. O pivô axial do braço se apoia dentro de um plano o qual é aproximadamente tangente à superfície da roda de borracha e normal ao longo do diâmetro horizontal no qual a carga é aplicada. A duração do teste e a força aplicada pelo braço são variáveis conforme procedimento especificado [53]. Os corpos de provas são pesados antes e depois dos testes e a perda de massa é registrada. Esse equipamento está esquematicamente representado nas Figuras 3.9 e 3.10.

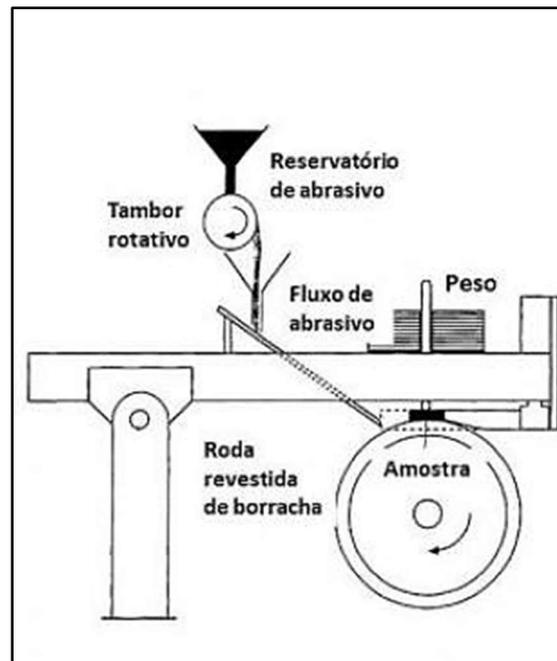


Figura 3.9 - Desenho esquemático do equipamento Roda-de-Borracha Horizontal [54].

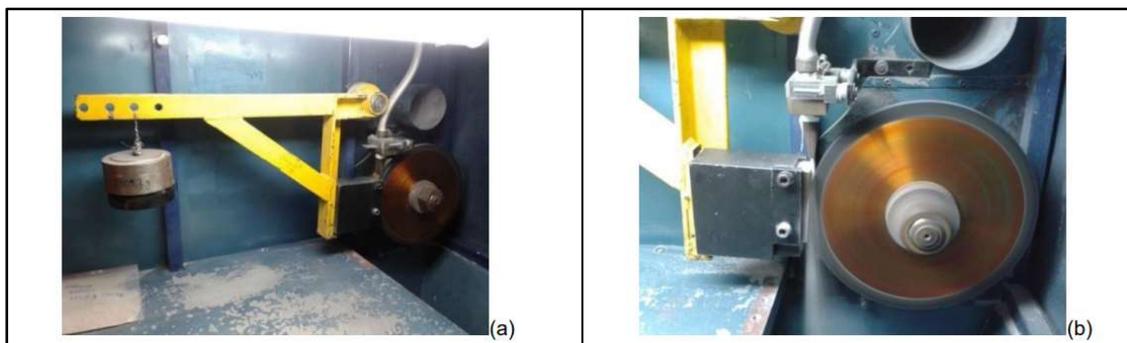


Figura 3.10 - Fotografias do tribômetro roda de borracha utilizado nos ensaios: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhe do ensaio.

Para avaliar abrasividade das amostras, foi adotado como material do corpo de prova o aço AISI D2, com microestrutura martensítica revenida e dureza de 62 ± 2 HRc (~ 740 HV). Este material é considerado como material de referência na norma ASTM G65 [52]. Foram realizados 1 ensaio e 2 repetições para cada tipo de abrasivo. Utilizou-se o procedimento B da referida norma e os parâmetros estão apresentados da Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Parâmetros de ensaios utilizados no tribômetro roda de borracha.

Duração (min.)	Carga (N)	Rotação da roda (rpm)	Dureza da roda (Shore A)	Diâmetro da roda (mm)	Distância Percorrida (m)
10	130	202	62	225	~1523

A medição da vazão de abrasivo (alumina) foi realizada no equipamento roda de borracha. Como os abrasivos de óxidos de alumínio apresentam a mesma granulometria teórica, foi realizada a medição com o material óxido de alumínio branco. O resultado obtido foi uma vazão média de 613 ± 13 g/min. Este valor é superior ao encontrado quando é utilizado o abrasivo padrão areia de sílica #50, com granulometria teórica de (+0,30 mm / -0,60mm), que apresenta vazão média de 430 g/min. Estes resultados indicam um maior fluxo de abrasivo de alumina nos ensaios de desgaste. A Figura 3.11 apresenta o gráfico de distribuição granulométrica dos abrasivos de alumina e da areia padrão utilizada.

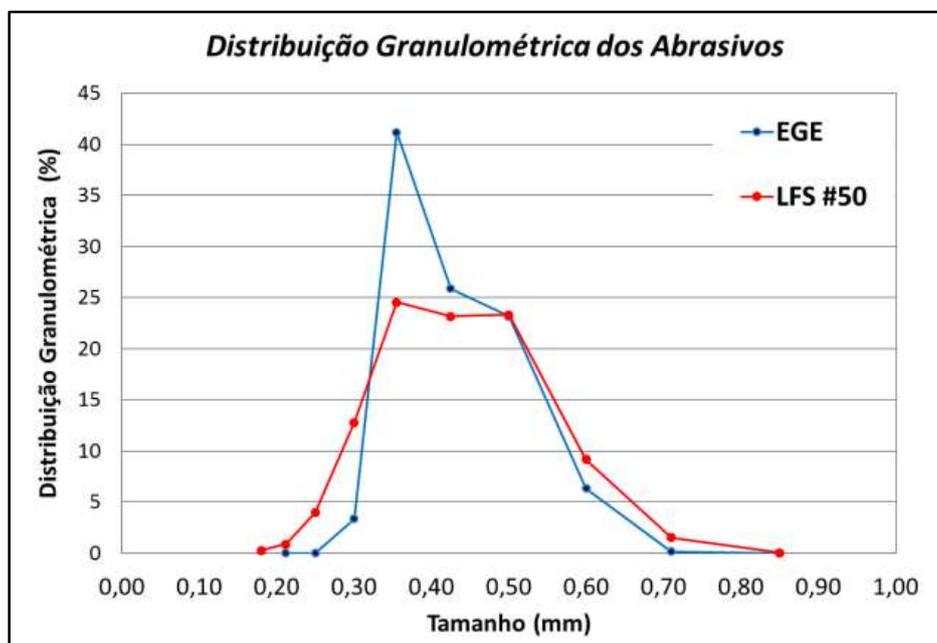


Figura 3.11 - Distribuição granulométrica do abrasivo de sílica padrão (LFS#50) e do abrasivo óxido de alumínio branco da Elfusa (EGE).

A confiabilidade dos resultados de desgaste foi assegurada pela calibração do tribômetro em ensaios utilizando material padrão (aço AISI D2 temperado e revenido com dureza de 740 HV_{30kg}), areia média (Areia Normal Brasileira com granulometria de # 50) e os mesmos parâmetros de ensaio (procedimento B da norma). O resultado da perda de massa do corpo de provas foi de 0,21 g, valor característico de perda de massa nessas condições de ensaios.

3.2.8.1 Limpeza e pesagem dos corpos de prova

Os corpos de prova metálicos seguiram os seguintes procedimentos:

- Lavagem dos corpos de prova (AISI D2) com detergente neutro e limpeza em álcool, em ultrassom por 10 minutos e secagem em ar comprimido;
- Pesagem inicial das amostras;
- Ensaios de desgaste em tribômetro de roda de borracha;
- Limpeza do corpo de prova (AISI D2) com detergente neutro, limpeza em álcool e em ultrassom por 10 minutos e secagem em ar comprimido;
- Pesagem final das amostras;

Os valores de perda de massa são calculados subtraindo os valores da pesagem inicial e final.

3.3 Ensaio de cone pirométrico equivalente

O ensaio de cone pirométrico equivalente (CPE) fornece uma indicação da refratariedade do material, isto é, a característica do material permanecer em altas temperaturas sem sofrer deformações apreciáveis sob condições de processo.

Uma amostra do material a ser testado é moída e moldada na forma de cone de teste. Em seguida é montada em uma placa cerâmica com diversos cones padrões (exemplo: Orton) de refratariedade conhecida (Norma ABNT NBR 6222) [55]. O número do cone padrão que amolecer na mesma temperatura da amostra que está sendo testada é reportado como CPE da amostra.

O CPE não indica um ponto de fusão definido, porque o teste é apenas uma comparação do comportamento térmico da amostra em relação ao dos cones padrões.

3.4 Coeficiente de expansão térmica linear

Pode-se considerar, dentro de uma temperatura limitada, que há uma relação linear entre as deformações térmicas (ϵ_t) de expansão ou contração, sofridas por um material e a variação de temperatura (Δt) imposta. A relação linear destas duas grandezas ($\epsilon_t/\Delta t$), é definida pelo coeficiente de expansão térmica linear (α) do material [56].

De forma geral os polímeros apresentam coeficiente de expansão elevados na ordem de $90,00 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, as cerâmicas apresentam valores na ordem de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ [57].

De forma geral, para $\Delta t > 0$ o material expande e para $\Delta t < 0$ ocorre uma contração, pois na maioria dos materiais α é positivo [56].

Assim o coeficiente de expansão térmica linear, α , ou mais simplesmente coeficiente de dilatação, é o quociente que mede a alteração relativa de comprimento ou volume que se produz quando um corpo sólido ou um fluido dentro de um recipiente recebe uma alteração de temperatura ocorrendo a dilatação térmica [58].

Com o valor do coeficiente de expansão linear é possível avaliar o comportamento do material em função da temperatura, bem como estabelecer suas possíveis aplicações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, os resultados serão discutidos com base na caracterização física, mecânica e química levando em consideração os resultados de ensaios de nanodureza instrumentada, ensaio de friabilidade e ensaio de desgaste. Além disso, iremos correlacionar os resultados com a influência da adição da nióbia ao óxido de alumínio eletrofundido. A partir desses resultados, pode-se decidir por uma formulação e a aplicação de tal abrasivo (rebolo, disco de corte, lixa ou jateamento).

4.1 Óxido de alumínio marrom semi friável–OAM

Para a eletrofusão do óxido de alumínio marrom-OAM, utilizou-se como matérias-primas a alumina calcina APF (Tabela 3.1) e ilmenita (Tabela 3.2).

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 encontram-se os resultados para as granulometrias do grão P36 (FEPA) e P60 (FEPA) do óxido de alumínio marrom semi friável-OAM, respectivamente.

Para o cálculo do índice de resistência a fratura normalizado do grão-IRFN, o valor da densidade real analisado para o OAM foi de $1,68 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 4.1 - Óxido de alumínio marrom semi-friável-OAM, grão 36 (FEPA) [45].

	Mínimo	Resultado	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)				
18 (1,0)	0	0	0	%
+25 (+0,71)	0	0	1	%
+30 (+0,6)	10	17,5	18	%
+35 (+0,5)	52	64,4	70	%
+40 (+0,425)	92	94,2	100	%
-40 (-0,425)	0	5,8	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,71	1,74	g/cm ³
Análise Química				
TiO₂		1,32		%
SiO₂		0,53		%
Fe₂O₃		0,14		%
CaO		0,2		%
MgO		0,07		%
Na₂O		0		%
K₂O		0,02		%
Al₂O₃		97,72		%

Tabela 4.2 - Óxido de alumínio marrom semi-friável-OAM, grão 60 (FEPA) [45].

	Mínimo	Resultado	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)				
35 (0.5)	0	0,0	0	%
+45 (+0.355)	0	0,3	1	%
+50 (+0.297)	10	14,2	18	%
+60 (+0.25)	52	58,1	70	%
+70 (+0.212)	92	93,6	100	%
-70 (-0.212)	0	6,4	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,68	1,71	g/cm ³
Análise Química				
TiO₂		1,30		%
SiO₂		0,16		%
Fe₂O₃		0,13		%
CaO		0,04		%
MgO		0,00		%
Na₂O		0,09		%
K₂O		0,00		%
Al₂O₃		98,28		%

Para auxiliar no estudo de caracterização das amostras, a técnica de difração de raios X foi utilizada. Uma vez que a composição química das amostras com diferentes granulometrias pertence ao mesmo lote, o grupo de amostras do grão P60 foi utilizado como representativo para fins de identificação das diferenças ocorridas entre o óxido de alumínio marrom-OAM, óxido de alumínio branco-OAB e óxido de alumínio branco com nióbia-OAB-Nb. Na Figura 4.1 é apresentado a difração do óxido de alumínio marrom semi friável-OAM.

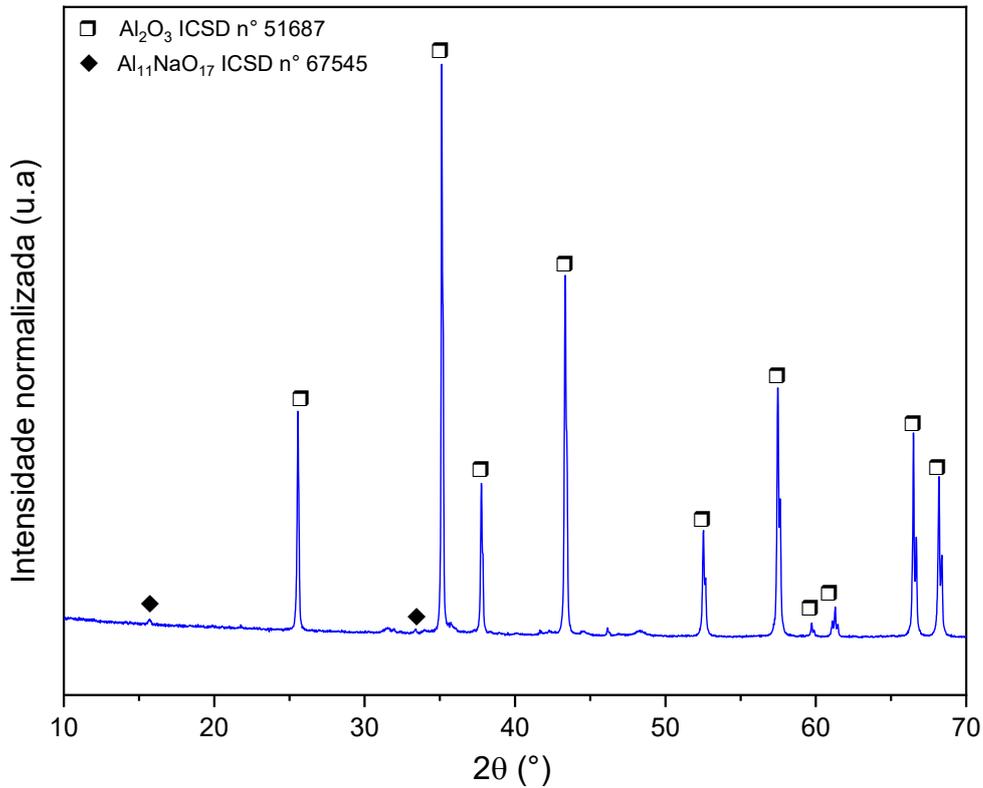


Figura 4.1 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido marrom-OAM.

A identificação de fases foi dificultada uma vez que a fase majoritária é superior a 95% de Al_2O_3 . Contudo, é possível identificar a fase majoritária de alumina α (Al_2O_3) e alumina β ($\text{Al}_2\text{O}_3 - x \text{Na}_2\text{O}$). O óxido de titânio não foi possível detectar pela difração de raios X por apresentar teor inferior à 1,5%-p e estar em solução sólida.

Para auxiliar na identificação das fases, a técnica de MEV com EDS foi utilizada. Na Figura 4.2 é apresentada a imagem do óxido de alumínio marrom-OAM.

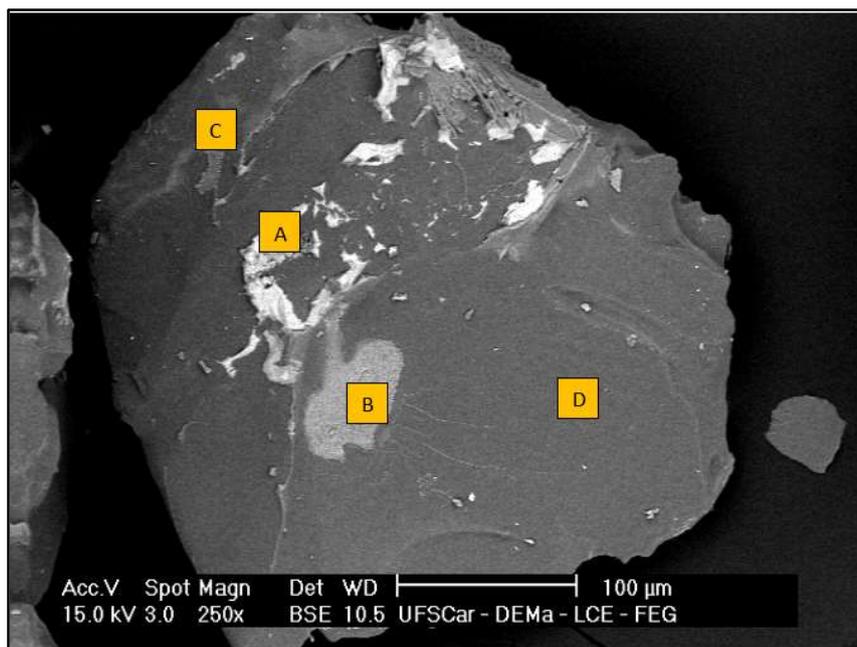


Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio marrom-OAM.

Na Tabela 4.3 é possível avaliar os elementos presentes em diversos pontos das microscopias apresentadas na Figura 4.2.

Tabela 4.3 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio marrom-OAM.

Elemento químico (% p.)	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D
O	42,27	52,71	51,18	52,20
Al	3,20	5,56	9,71	43,80
C	4,57	12,91	7,88	0,30
Ca	4,40	2,51	1,42	0,23
Ti	13,09	3,92	13,84	0,90
Mn	0,35	0,28	1,22	-
Zr	32,12	0,07	0,84	0,02
Si	-	4,60	6,68	2,40
Na	-	16,07	6,07	0,15
Mg	-	1,10	0,79	-
K	-	0,27	0,38	-

Avaliando o MEV e EDS, é possível detectar a identificação de 3 fases, embora na difração tenha sido identificado 2 fases, assim como a distribuição delas. Na Tabela 4.3 é possível identificar os três elementos principais pelas propriedades do óxido de alumínio marrom: Al, Na e Ti.

Para a avaliação das propriedades mecânicas do óxido de alumínio marrom foi utilizado ensaio de friabilidade e o ensaio de desgaste. Na tabela 4.4 encontra-se os resultados do índice de resistência a fratura normalizado – IRFN para o óxido de alumínio marrom – OAM, realizado em triplicata.

Tabela 4.4 - Resultado do cálculo do índice de resistência a fratura normalizado para o óxido de alumínio marrom - OAM.

Material	OAM
IRFN	1,38 ± 0,01

O ensaio de desgaste utilizando, tribômetro roda de borracha, foi realizado e a Tabela 4.5 apresenta os resultados das perdas de massa e perdas volumétricas obtidos das amostras ensaiadas para o óxido de alumínio marrom-OAM. Para o cálculo do volume perdido nos corpos de provas de aço AISI D2 foi adotada a densidade de 7,76 g/cm³ para a equação 4.1.

$$\text{Volume Perdido (mm}^3\text{)} = \frac{\text{Perda de massa (g)}}{\text{Densidade } (\frac{\text{g}}{\text{cm}^3})} \times 1000 \quad (4.1)$$

Tabela 4.5 - Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio utilizando o óxido de alumínio eletrofundido marrom-OAM.

Material	Perdas de Massa (g)	Média – Perdas de Massa (g)	Perda Volumétrica (mm ³)
Óxido de alumínio marrom-OAM	3,015	2,99 ± 0,02	385,7
	2,974		
	2,979		

Na apresentação dos resultados obtidos e nos posicionamentos das medições realizadas, foi evidenciado, com tonalidade vermelha, as medições onde foram verificadas a presença de patamar na curva de carregamento, o que indica a possibilidade de trincamento do carbetto, inviabilizando as medições. Para a composição da média dos valores de nanodureza não foram considerados esses valores. Os gráficos apresentados nas tabelas das medições são os resultados obtidos das curvas de carga na posição indicada (posição evidenciada em amarelo). Foram apresentadas medições que representam as características das curvas obtidas. Quando não são apresentados os gráficos das posições específicas, deve-se considerar que as características das curvas destes pontos são semelhantes às dos valores apresentados.

Para o óxido de alumínio marrom-OAM foram realizadas medições em 5 partículas. Quando analisamos os resultados obtidos nas medições da partícula 1 (Figuras 4.3 e 4.4), verifica-se que todas as medições apresentaram descontinuidade nas curvas de carregamento, inviabilizando a análise dessa partícula. Para a partícula 2 (Figuras 4.5 e 4.6), somente uma medição apresentou curva de carga sem descontinuidade. Para a partícula 3 (Figuras 4.7 e 4.8) foram utilizadas 3 medições para a composição média. No caso da partícula 4 (Figuras 4.9 e 4.10), todas as medições foram adequadas e para partícula 5 (Figuras 4.11 e 4.12), somente uma medição apresentou problema na curva de carga. A Tabela 4.6, apresenta as médias dos resultados das medições de nanodureza instrumentada obtidos por partícula.

Tabela 4.6 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio marrom.

Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4	Partícula 5
GPa				
-	45,2	45,5 ± 0,3	44,8 ± 0,9	42,4 ± 0,8

- Partícula 01 do óxido de alumínio marrom:

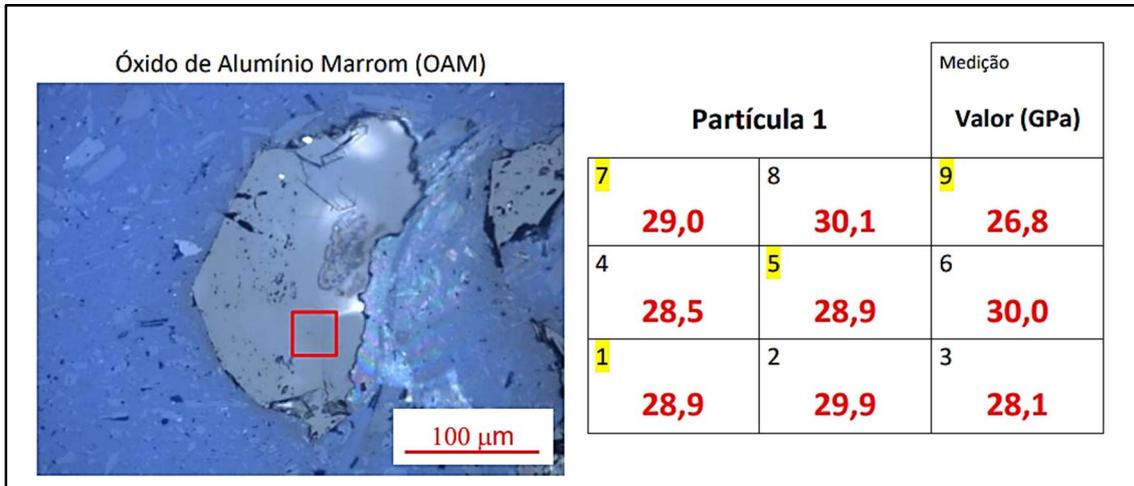


Figura 4.3 – Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.

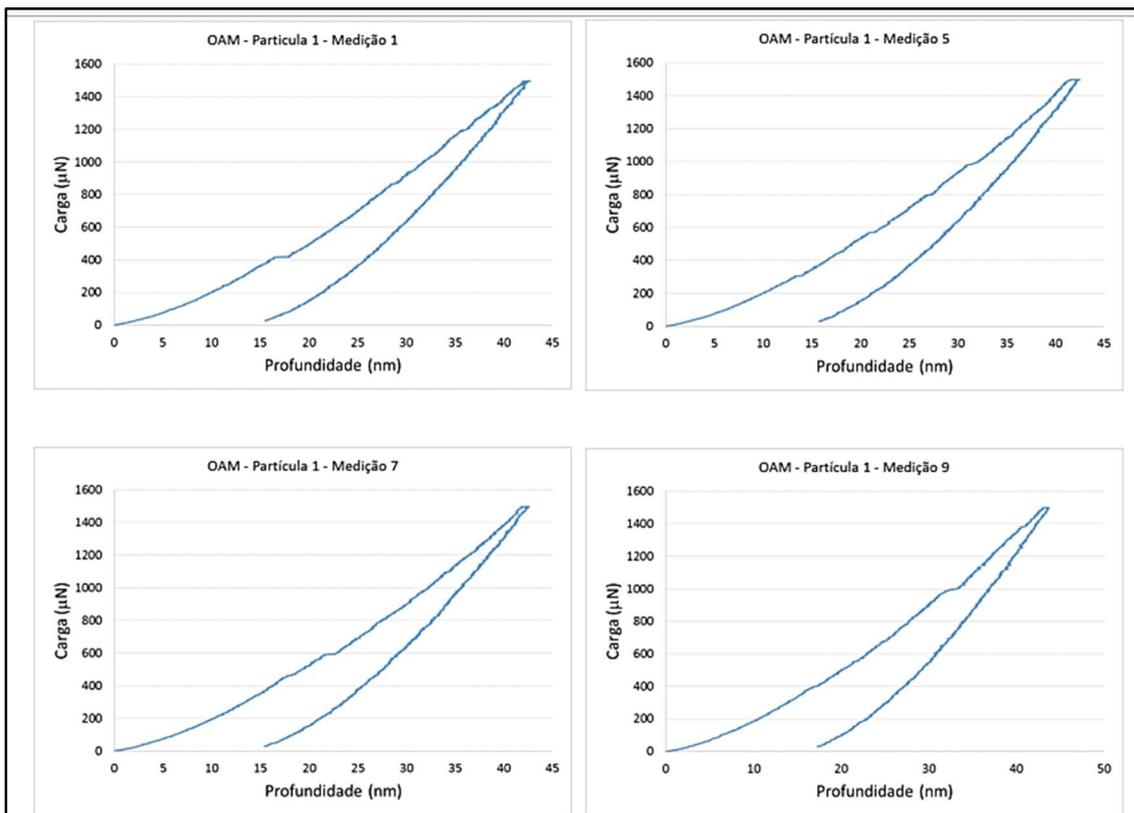


Figura 4.4 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio marrom-OAM.

- Partícula 02 do óxido de alumínio marrom-OAM:

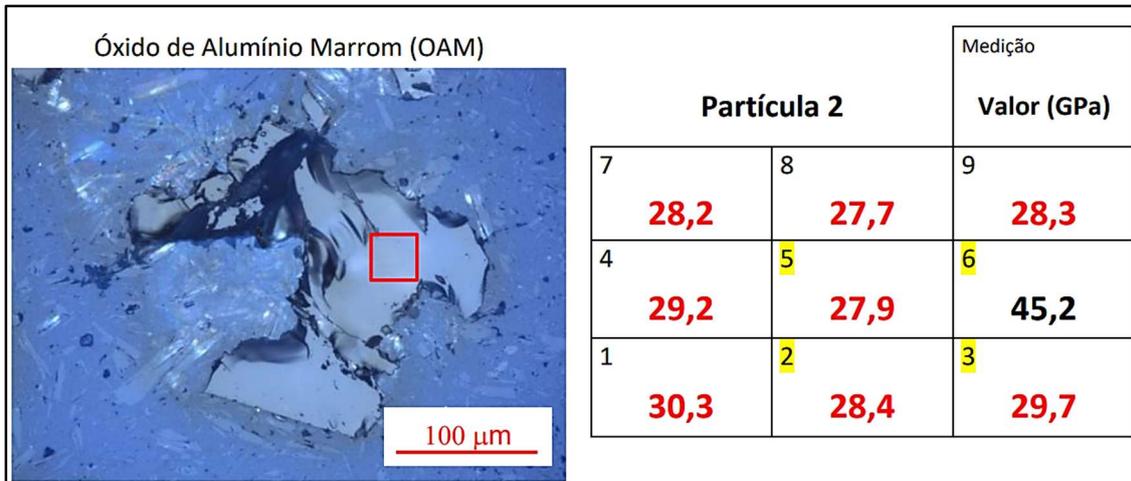


Figura 4.5 -Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.

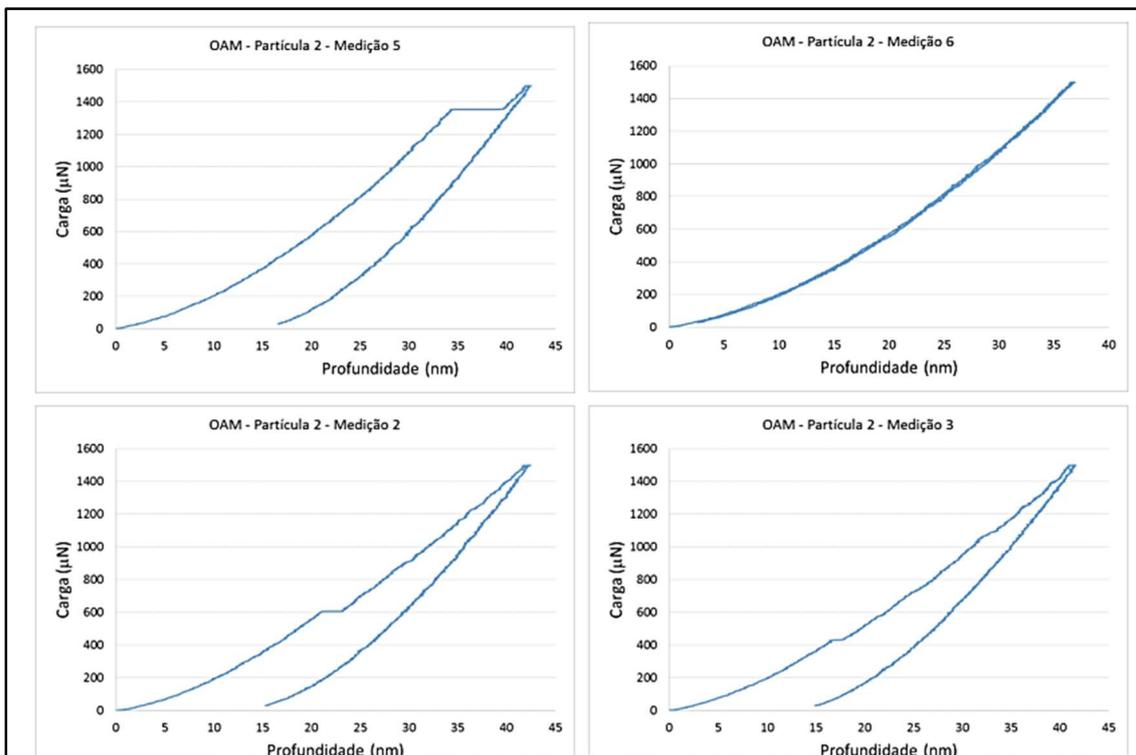


Figura 4.6 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio marrom-OAM.

- Partícula 03 do óxido de alumínio marrom-OAM:

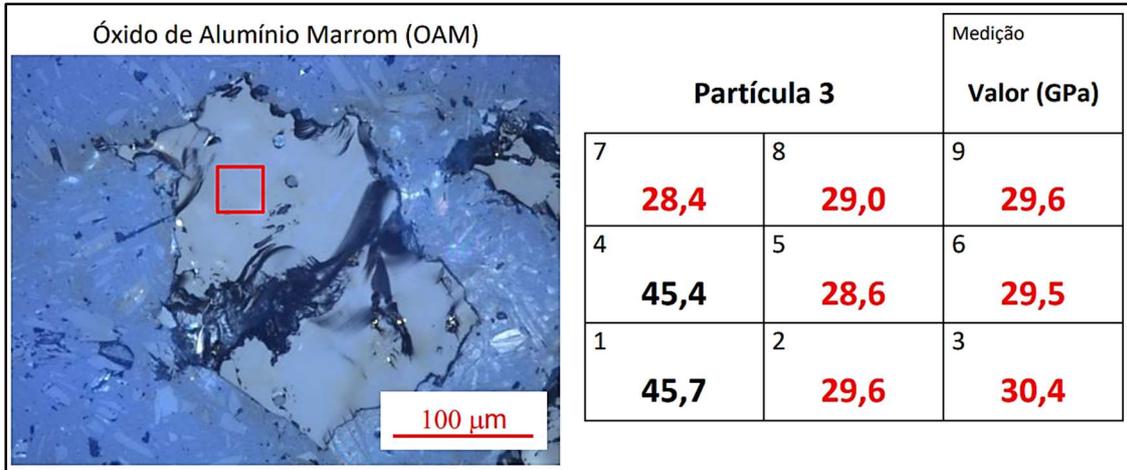


Figura 4.7 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.

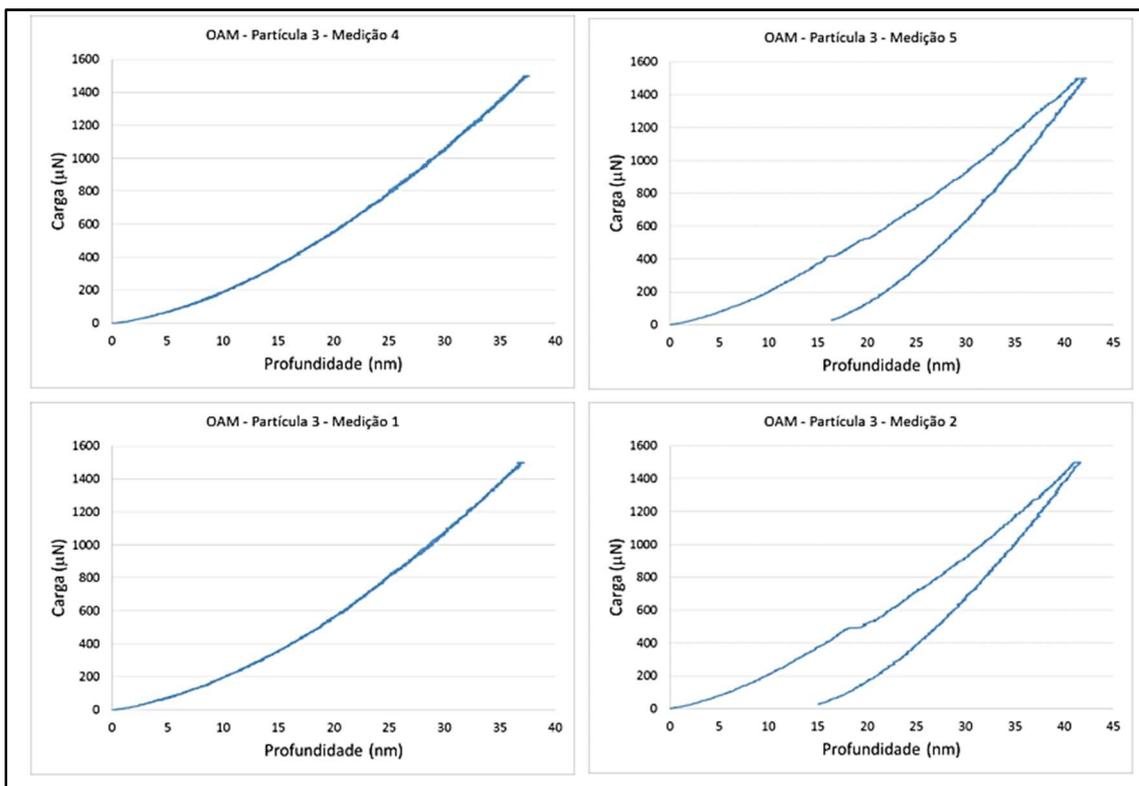


Figura 4.8 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio marrom-OAM.

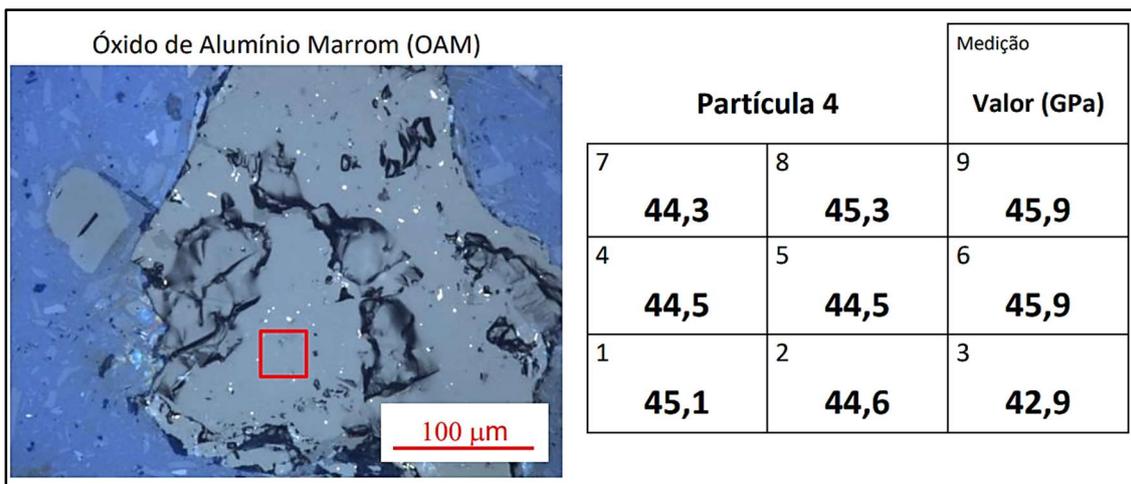


Figura 4.9 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.

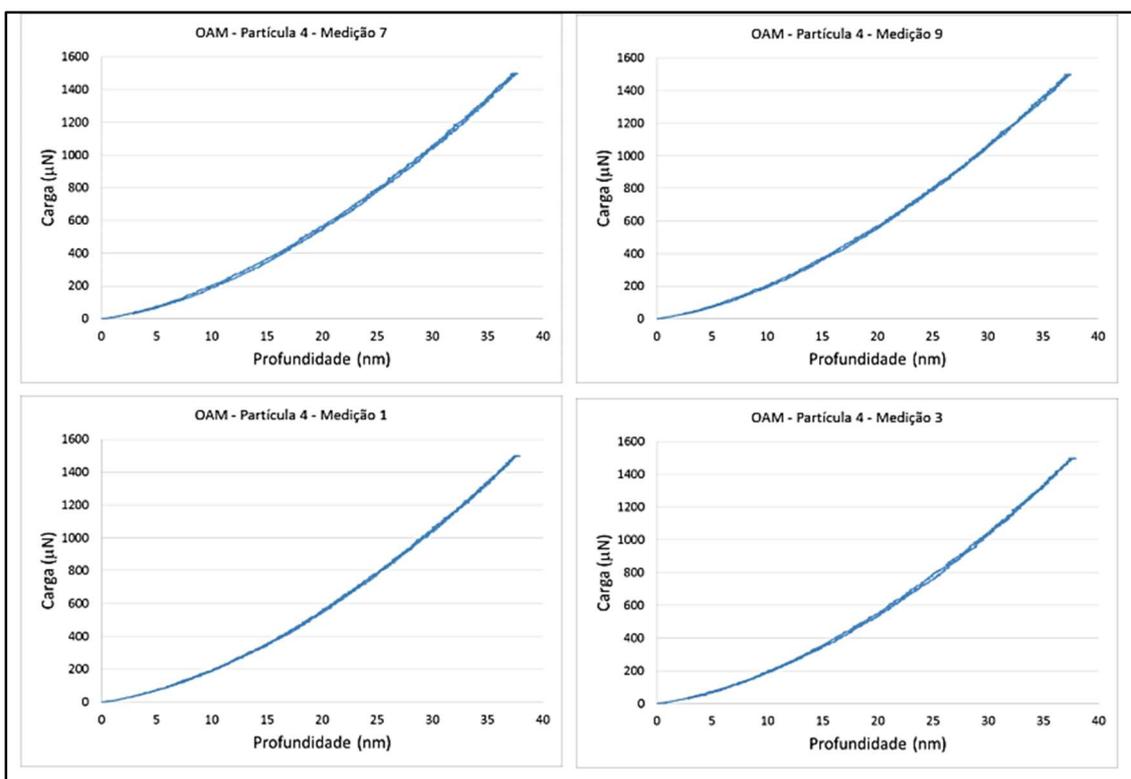


Figura 4.10 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM.

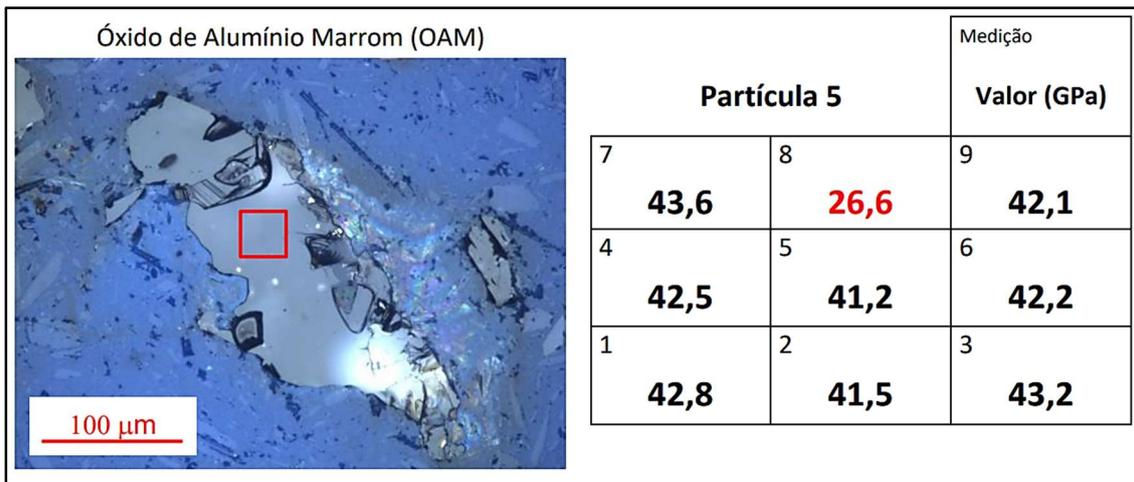


Figura 4.11 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 05 do óxido de alumínio marrom-OAM e seus respectivos resultados encontrados.

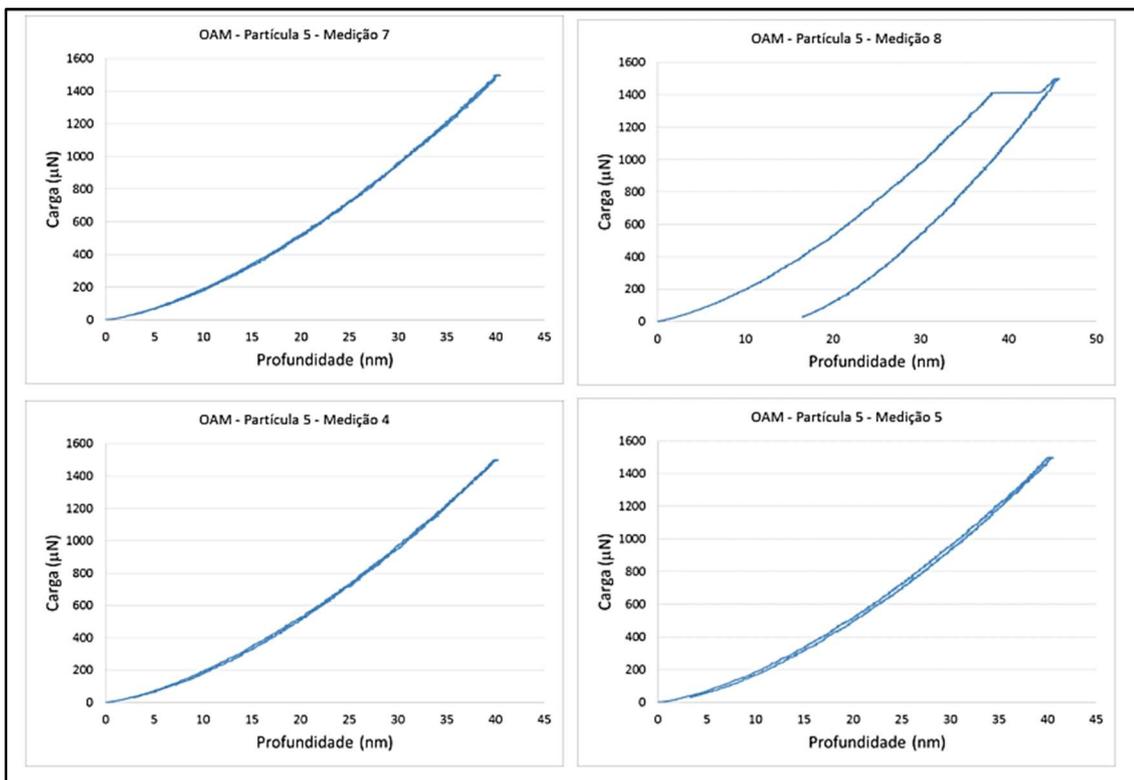


Figura 4.12 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio marrom-OAM.

4.2 Óxido de alumínio branco-OAB

Para a eletrofusão do óxido de alumínio branco-OAB, utilizou-se como matérias-primas a alumina calcina APF (Tabela 3.1). Em seguida o material eletrofundido foi submetido ao processo de britagem, moagem e peneiramento. Nas Tabelas 4.7 e 4.8 encontram-se os resultados para as diferentes faixas granulométrica P36 e P60 (FEPA) [45]. O valor de densidade real analisado para o OAB foi de 1,68 g/cm³.

Tabela 4.7 - Óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB, grão 36 (FEPA) [45].

	Máximo	Resultado	Mínimo	Unidade
#ASTM (mm)				
18 (1.0)	0	0,0	0	%
+25 (+0.71)	0	0,3	1	%
+30 (+0.6)	10	17,8	18	%
+35 (+0.5)	52	65,6	70	%
+40 (+0.425)	92	92,8	100	%
-40 (-0.425)	0	7,2	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,65	1,74	g/cm ³
Análise Química				
TiO₂		0,01		%
SiO₂		0,00		%
Fe₂O₃		0,03		%
CaO		0,05		%
MgO		0,00		%
Na₂O		0,30		%
K₂O		0,00		%
Al₂O₃		99,61		%

Tabela 4.8 - Óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB, grão 60 (FEPA) [45].

	Mínimo	Resultado	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)				
35 (0.5)	0	0,0	0	%
+45 (+0.355)	0	0,3	1	%
+50 (+0.297)	10	11,9	18	%
+60 (+0.25)	52	55,1	70	%
+70 (+0.212)	92	92,1	100	%
-70 (-0.212)	0	7,9	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,62	1,71	g/cm ³
Análise Química				
TiO₂		0,00		%
SiO₂		0,00		%
Fe₂O₃		0,02		%
CaO		0,06		%
MgO		0,00		%
Na₂O		0,30		%
K₂O		0,00		%
Al₂O₃		99,92		%

Para auxiliar no estudo de caracterização das amostras, a técnica de difração de raios X foi utilizada. Na Figura 4.13 é apresentado a difração do óxido de alumínio branco-OAB.

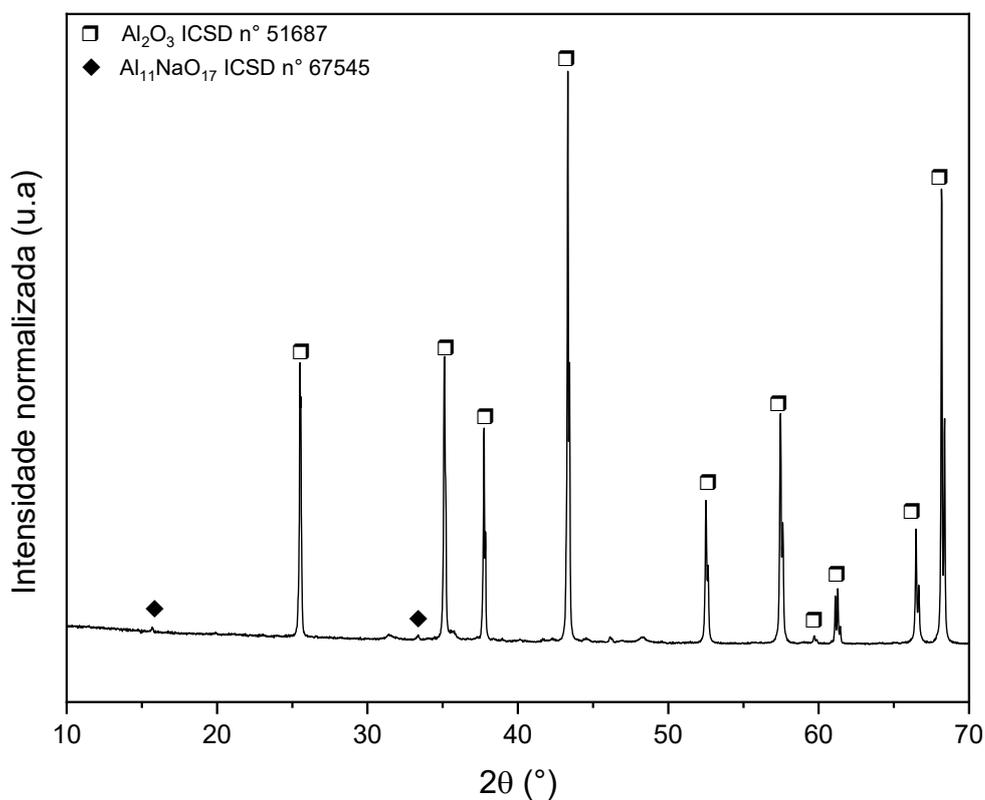


Figura 4.13 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB.

Por se tratar de eletrofusão de alumina calcinada, como já era esperado, é possível identificar a fase majoritária de alumina α (Al₂O₃) e alumina β (Al₂O₃ - x Na₂O).

A identificação de fases foi facilitada uma vez que na eletrofusão do óxido de alumínio branco-OAB utilizou-se apenas alumina calcinada. Na micrografia obtida por MEV e EDS é possível identificar um grão homogêneo com apenas uma fase (Figura 4.14). Demais micrografias que ilustram as características morfológicas são apresentadas no Apêndice A.

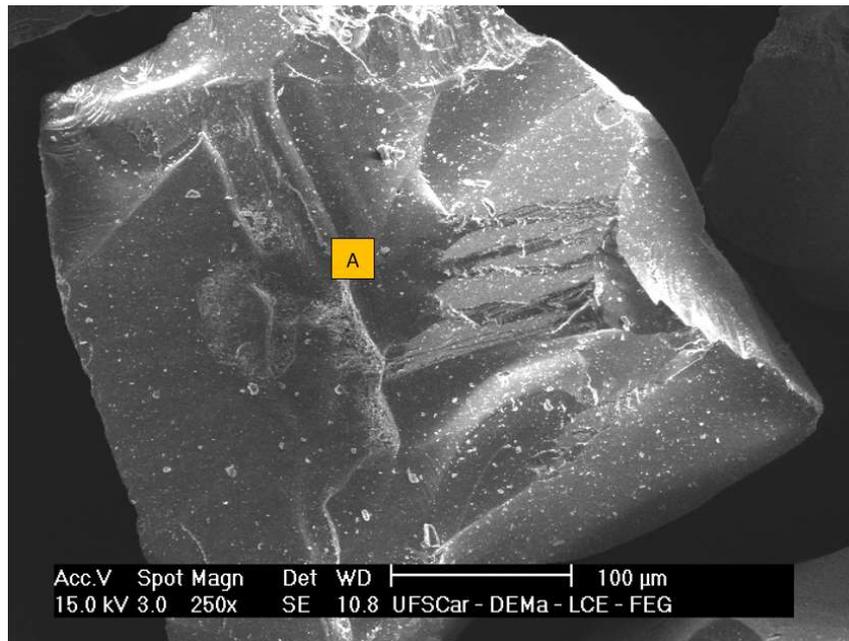


Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio branco-OAB.

Na Tabela 4.9 é possível confirmar a presença da fase majoritária composta pelo elemento químico Al.

Tabela 4.9 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio branco-OAB.

Elemento químico (% massa)	Ponto A
O	57,82
Al	42,18

Também para a avaliação das propriedades mecânicas do óxido de alumínio branco foi utilizado ensaio de friabilidade e o ensaio de desgaste. Na tabela 4.10 encontra-se os resultados do índice de resistência a fratura normalizado – IRFN para o óxido de alumínio branco - OAB.

Tabela 4.10 - Resultado do cálculo do Índice de resistência a fratura normalizado para o óxido de alumínio branco- OAB.

Elemento/Material	OAB
IRFN	1,36 ± 0,01

O ensaio de desgaste, utilizando tribômetro roda de borracha, foi realizado e a Tabela 4.11 apresenta os resultados das perdas de massa e perdas volumétricas obtidos das amostras ensaiadas para o óxido de alumínio branco. Para o cálculo do volume perdido nos corpos de provas de aço AISI D2 foi adotada a densidade de 7,76 g/cm³ para a equação 3.4.

Tabela 4.11- Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio utilizando o óxido de alumínio eletrofundido branco-OAB.

Material	Perdas de Massa (g)	Média – Perdas de Massa (g)	Perda Volumétrica (mm ³)
Óxido de alumínio branco-OAB	3,198	3,18 ± 0,01	410,4
	3,170		
	3,187		

Para o óxido de alumínio branco a nanodureza instrumentada foi realizada em 4 partículas. Quando analisamos os resultados obtidos nas medições das partículas 1 e 3 (Figuras 4.15, 4.16, 4.19 e 4.20), verifica-se que todas as medições foram válidas, sem a presença de região com descontinuidade da curva. Para as partículas 2 e 4 (Figuras 4.17, 4.18, 4.21 e 4.22) foram excluídas as medições realizadas que apresentaram descontinuidade das curvas de carregamento. Em ambas os casos foram considerados 8 medições válidas.

Na Tabela 4.12 apresenta os resultados das perdas de massa e perdas volumétricas obtidos das amostras ensaiadas para o óxido de alumínio branco-OAB.

Tabela 4.12 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio branco-OAB.

Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4	Partícula 5
GPa				
45,6 ± 0,9	45,7 ± 0,5	46,2 ± 0,9	46,1 ± 0,7	-

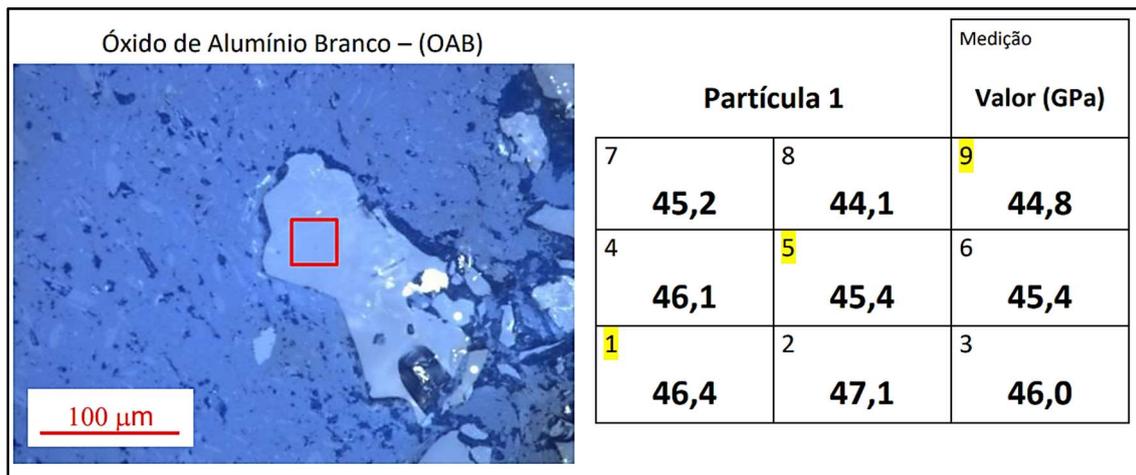


Figura 4.15 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.

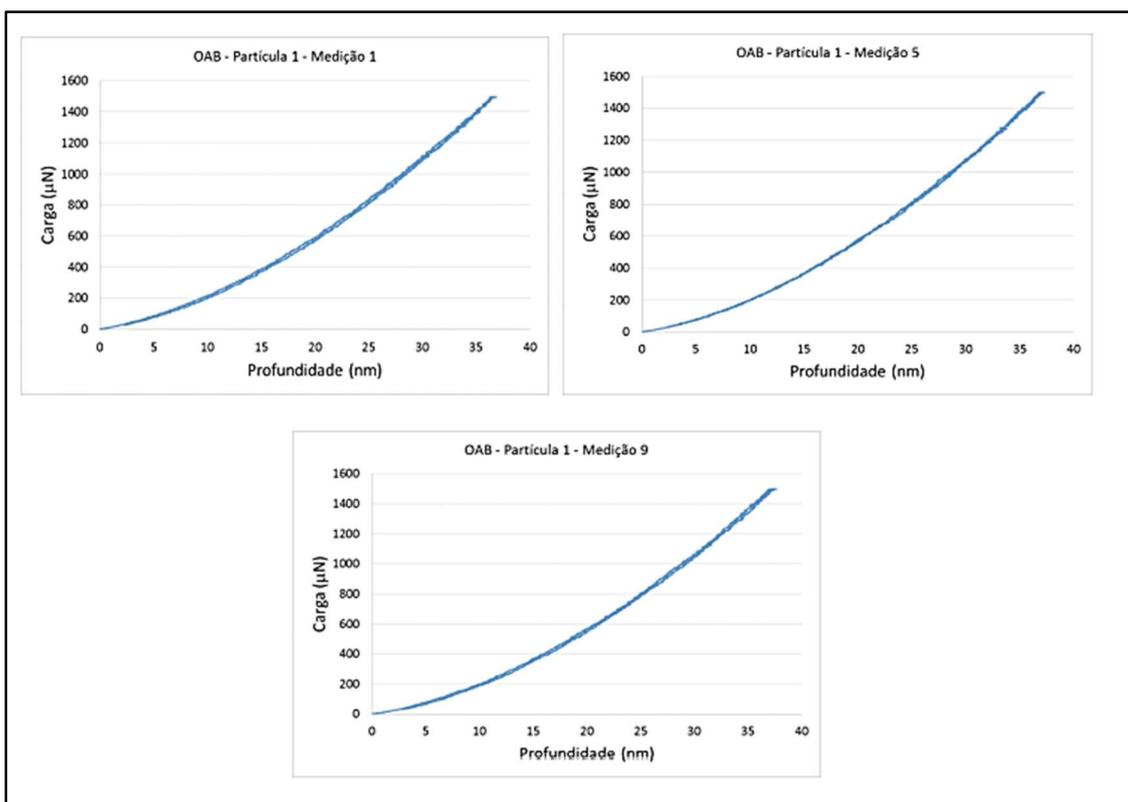


Figura 4.16 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio branco-OAB.

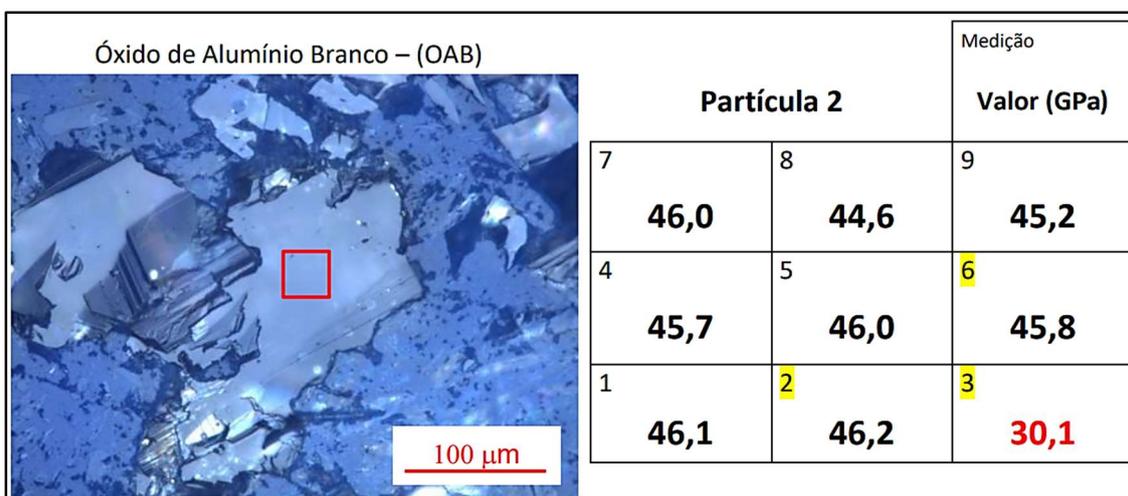


Figura 4.17 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.

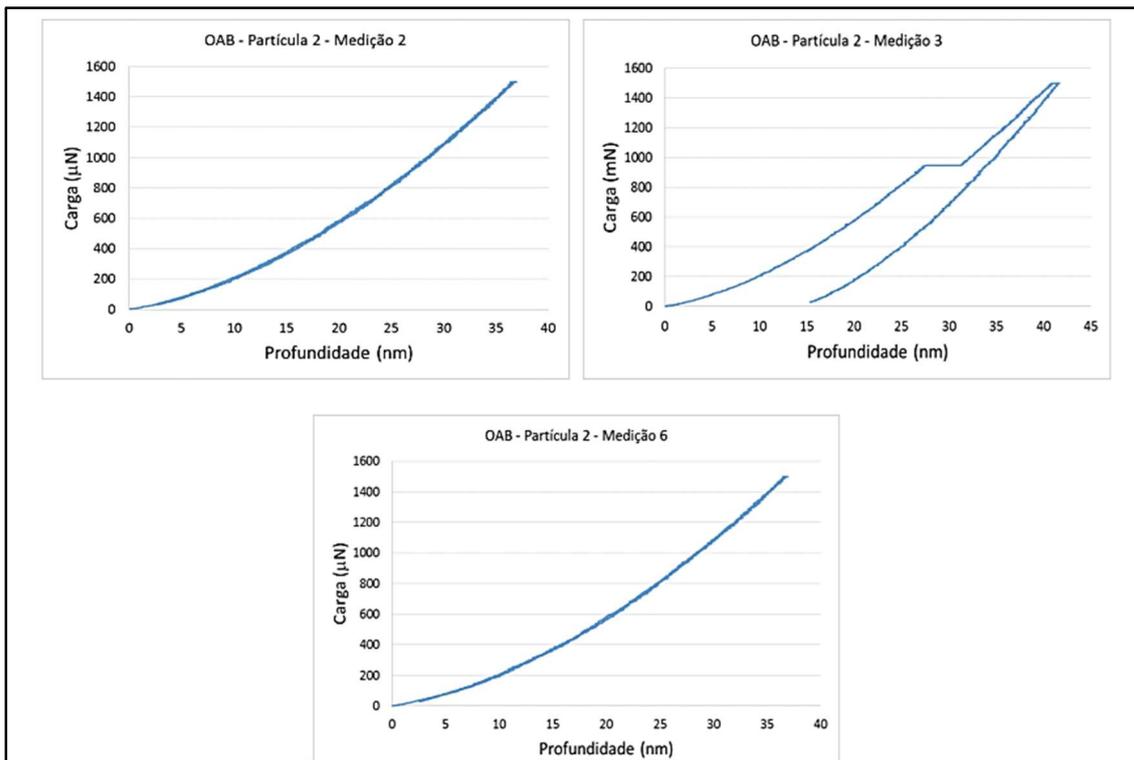


Figura 4.18 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio branco-OAB.

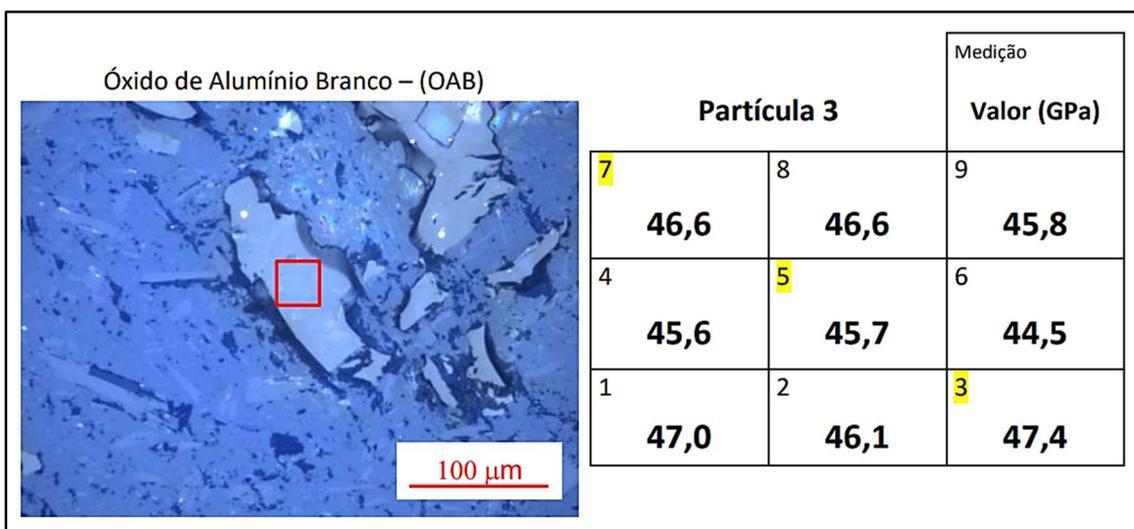


Figura 4.19 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.

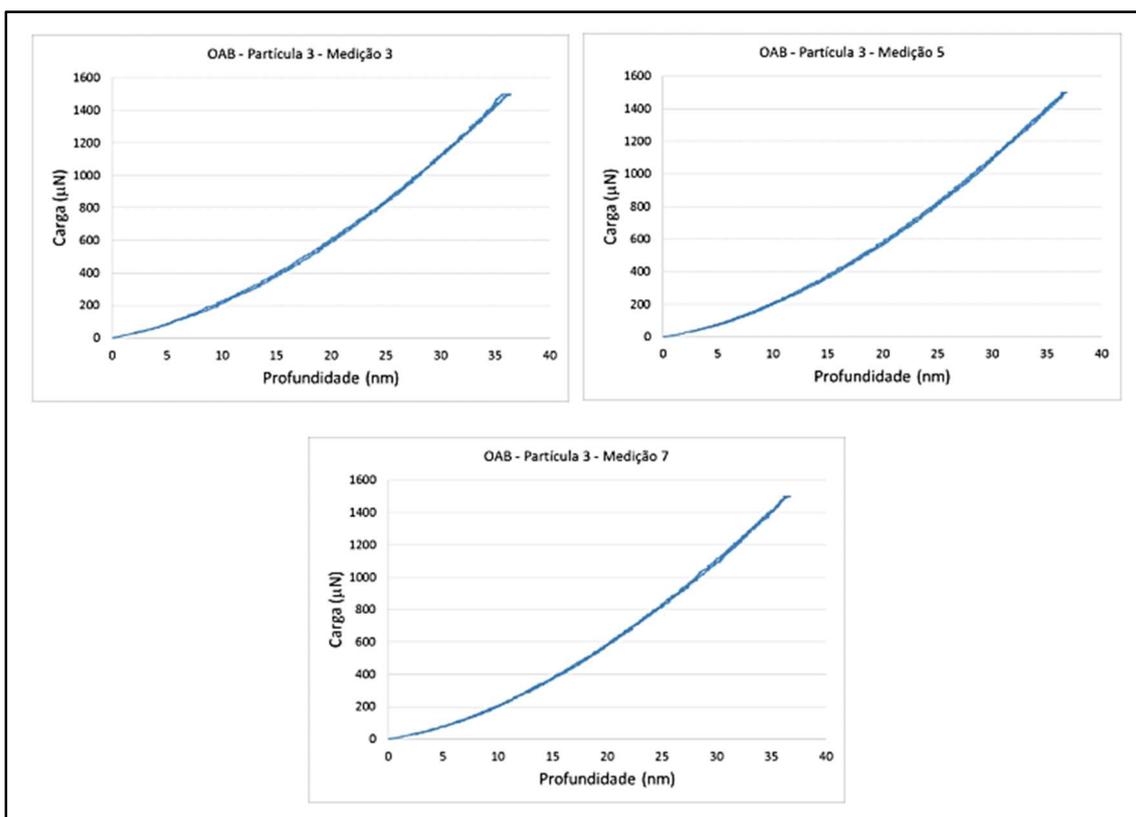


Figura 4.20 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio branco-OAB.

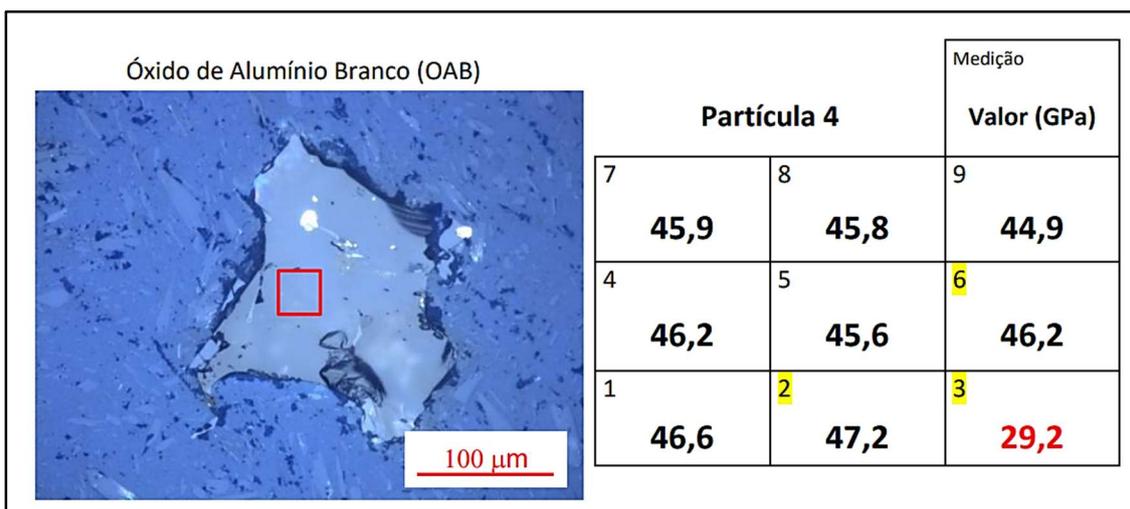


Figura 4.21 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio branco-OAB e seus respectivos resultados encontrados.

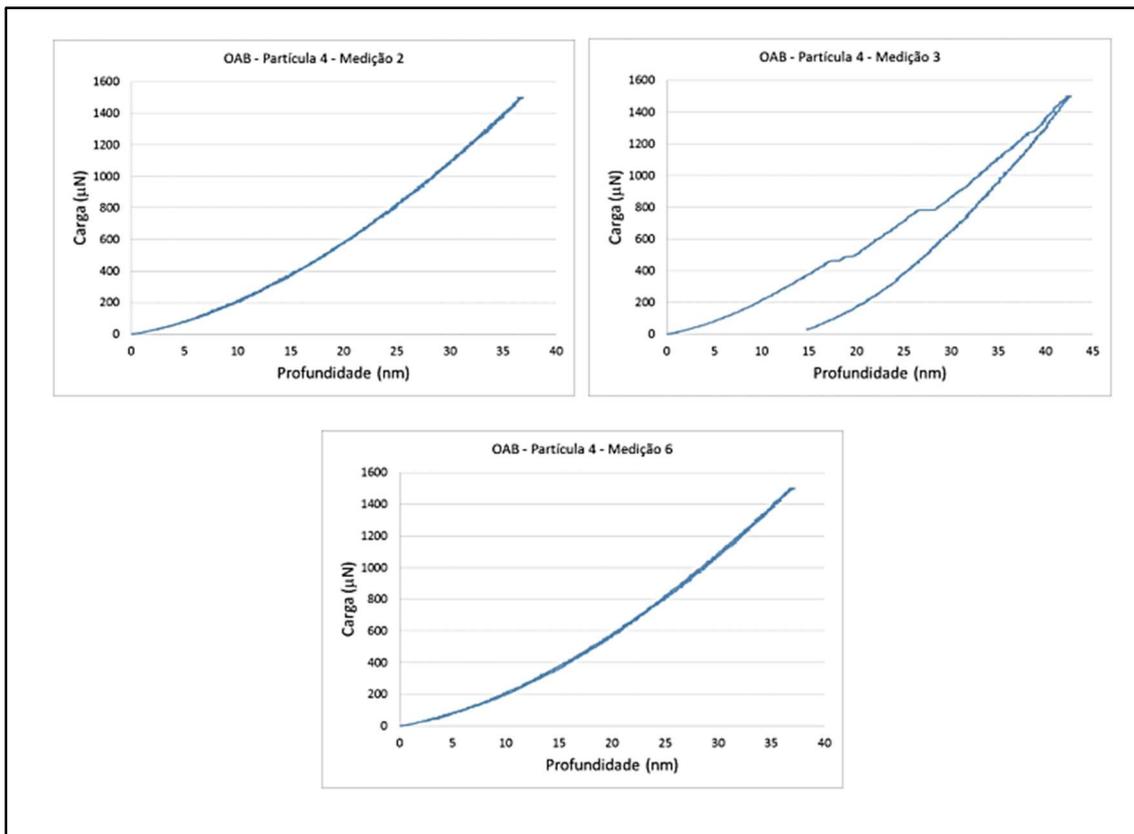


Figura 4.22 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio branco-OAB.

4.3 Óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb

Para a eletrofusão do óxido de alumínio branco com nióbia-OAB-Nb, utilizou-se como matérias-primas a alumina calcina APF (Tabela 3.1) e óxido de nióbio de alta pureza (Tabela 3.3). Em seguida o material eletrofundido foi submetido ao processo de britagem, moagem e peneiramento. Nas Tabelas 4.13 e 4.14 encontram-se os resultados para as diferentes faixas granulométrica P36 e P60 (FEPA) [45]. O valor de densidade real analisado para o OAB-Nb foi de $3,68 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 4.13 - Óxido de alumínio branco com nióbia- OAB-Nb, grão 36 (FEPA).

	Mínimo	Resultado	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)				
18 (1.0)	0	0,0	0	%
+25 (+0.71)	0	0,0	1	%
+30 (+0.6)	10	13,9	18	%
+35 (+0.5)	52	68,0	70	%
+40 (+0.425)	92	93,5	100	%
-40 (-0.425)	0	6,5	8	%
Densidade Bulk	1,64	1,65	1,74	g/cm ³
Análise Química				
Nb₂O₅		1,30		%
TiO₂		0,00		%
SiO₂		0,00		%
Fe₂O₃		0,02		%
CaO		0,04		%
MgO		0,00		%
Na₂O		0,32		%
K₂O		0,00		%
Al₂O₃		98,32		%

Tabela 4.14 - Óxido de alumínio branco com nióbia, grão 60 (FEPA).

	Mínimo	Resultado	Máximo	Unidade
#ASTM (mm)				
35 (0.5)	0	0,0	0	%
+45 (+0.355)	0	0,3	1	%
+50 (+0.297)	10	12,0	18	%
+60 (+0.25)	52	56,8	70	%
+70 (+0.212)	92	92,5	100	%
-70 (-0.212)	0	7,5	8	%
Densidade Bulk	1,61	1,65	1,71	g/cm ³
Análise Química				
Nb₂O₅		1,34		%
TiO₂		0,02		%
SiO₂		0,01		%
Fe₂O₃		0,16		%
CaO		0,02		%
MgO		0,00		%
Na₂O		0,22		%
K₂O		0,00		%
Cr₂O₃		0,01		%
ZrO₂		0,00		%
Al₂O₃		98,22		%

Para auxiliar no estudo de caracterização das amostras, a técnica de difração de raios X foi utilizada. Na Figura 4.23 é apresentado a difração do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

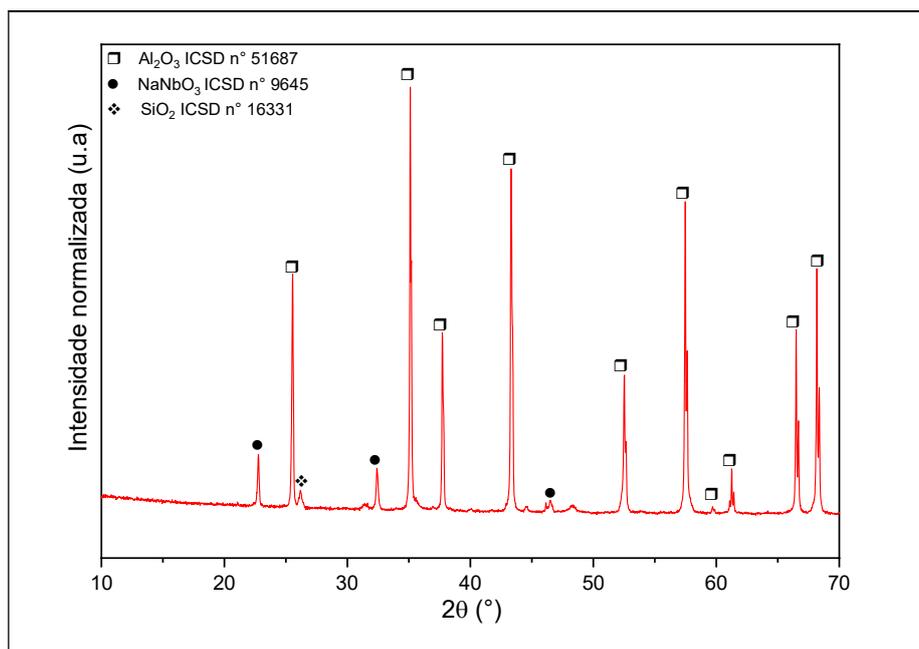


Figura 4.23 - Difração de raios X do óxido de alumínio eletrofundido branco com adição de nióbia- OAB-Nb.

Por se tratar de eletrofusão de alumina calcinada e nióbia, é possível identificar a fase majoritária de alumina α (Al_2O_3) e Niobato de sódio (NaNbO_3), ao qual o sódio é proveniente da alumina calcinada (soda cáustica- NaOH proveniente do processo Bayer).

A identificação de fases foi facilitada uma vez que na eletrofusão do óxido de alumínio branco com nióbia- OAB-Nb utilizou-se alumina calcinada e nióbia. Por MEV e EDS é possível identificar um grão bifásico na Figura 4.24. Demais micrografias que ilustram as características morfológicas e diferenças químicas em regiões dos grãos (elétrons retroespalhados - BSE) são apresentadas no Apêndice A.

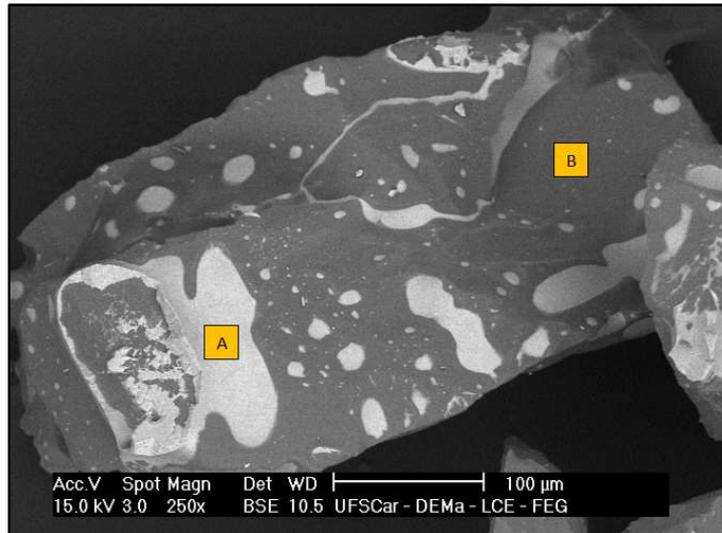


Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura do óxido de alumínio branco com nióbio-OAB-Nb.

Na Tabela 4.15 é possível confirmar a presença de duas fases: a fase escura composta majoritariamente com alumina e a fase clara com a presença de nióbio em maior proporção.

Tabela 4.15 - Quantificação dos elementos químicos em diferentes regiões da amostra de óxido de alumínio branco com nióbio-OAB-Nb.

Elemento químico (% massa)	Ponto A	Ponto B
O	30,22	54,92
Na	4,57	1,80
Al	4,04	42,01
C	11,59	-
Ca	1,02	-
B	16,18	-
Nb	32,08	1,15
Si	0,3	0,12

Também para a avaliação das propriedades mecânicas do óxido de alumínio branco com adição de nióbia foi utilizado ensaio de friabilidade e o ensaio de desgaste. Na Tabela 4.16 encontra-se os resultados do Índice de resistência normalizado – IRFN para o óxido de alumínio branco – OAB-Nb.

Tabela 4.16 - Resultado do cálculo do Índice de resistência normalizado para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb.

Elemento/Material	OAB-Nb
IRFN	1,43±0,01

O ensaio de desgaste, utilizando-se tribômetro roda de borracha e a Tabela 4.17 apresenta os resultados das perdas de massa e perdas volumétricas obtidos das amostras ensaiadas para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia. Para o cálculo do volume perdido nos corpos de prova de aço AISI D2 foi adotada a densidade de 7,76 g/cm³ para a Equação 3.4:

$$D_{rp} = \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{m}{v} \right) \quad (3.4)$$

Tabela 4.17 - Resultado das perdas de massa e perda volumétrica para o ensaio, utilizando o óxido de alumínio eletrofundido branco com adição de nióbia.

Material	Perda de Massa (g)	Média – Perda de Massa (g)	Perda Volumétrica (mm ³)
Óxido de alumínio branco com adição de nióbia – OAB-Nb	3,417	3,39 ± 0,02	436,6 ± 2,58
	3,372		
	3,374		

Para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb a nanodureza instrumentada foi realizada em 5 partículas. Quando analisamos os resultados obtidos nas medições da partícula 01 (Figuras 4.25 e 4.26), verifica-

se que todas as medições foram válidas, sem a presença de região com descontinuidade da curva. Para a partícula 2 (Figuras 4.27 e 4.28) a média foi feita com 7 medições. Para a partícula 3 (Figuras 4.29 e 4.30) foram utilizadas 6 medições para a composição da média. No caso da partícula 4 (Figuras 4.31 e 4.32) foram utilizadas 5 medições e para a partícula 5 (Figuras 4.33 e 4.34) foram utilizadas 4 medições. A Tabela 4.18 apresenta as médias dos resultados das medições de nanodureza.

Tabela 4.18 - Média dos resultados das medições de nanodureza instrumentada nas partículas de óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4	Partícula 5
GPa				
46,3 ± 0,7	43,5 ± 0,9	43,5 ± 0,7	42,1 ± 0,5	42,5 ± 0,5

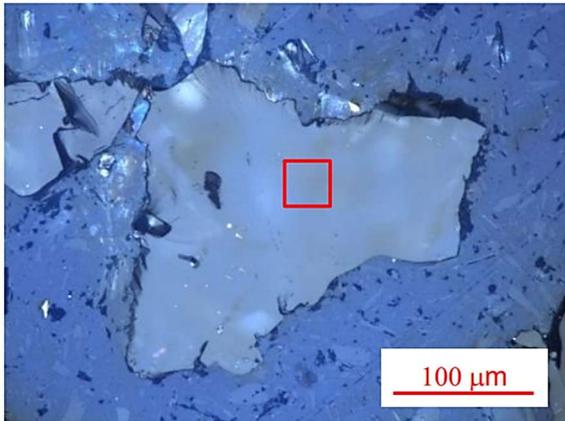
Óxido de Alumínio Branco - Nióbio (OAB-Nb)			Medição
Partícula 1			Valor (GPa)
	7	8	9
	45,0	45,9	46,4
	45,9	47,3	46,6
	46,9	45,8	46,9

Figura 4.25 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 01 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.

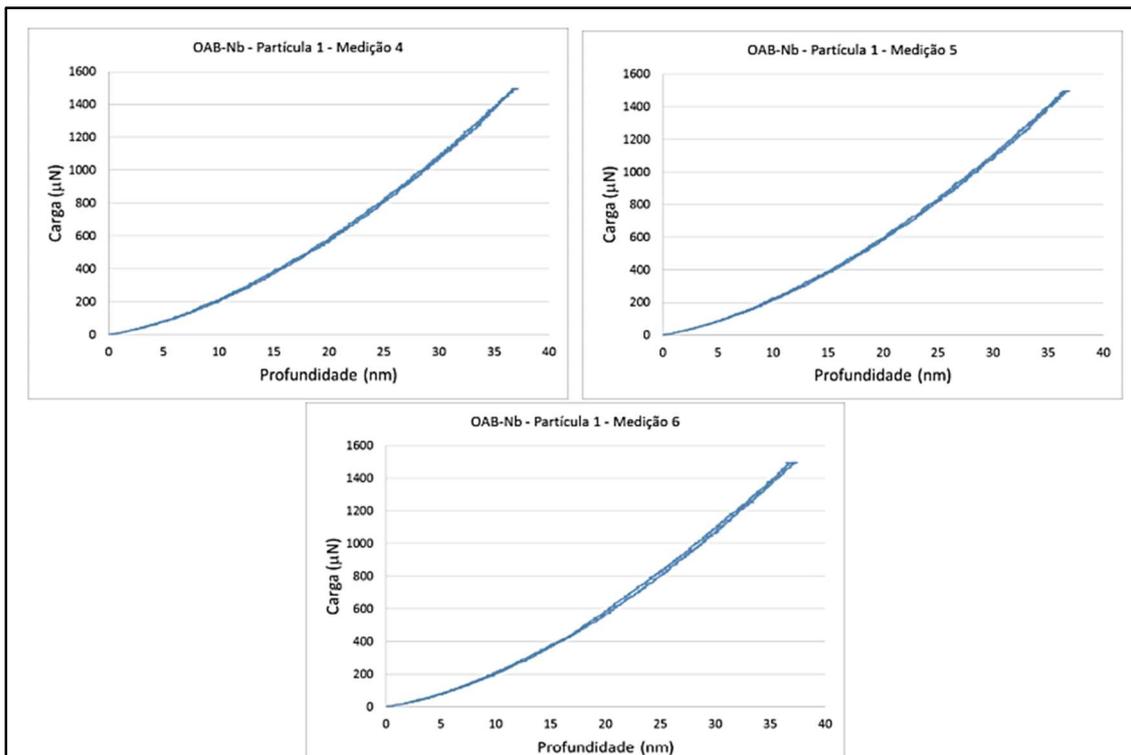


Figura 4.26 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 01 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

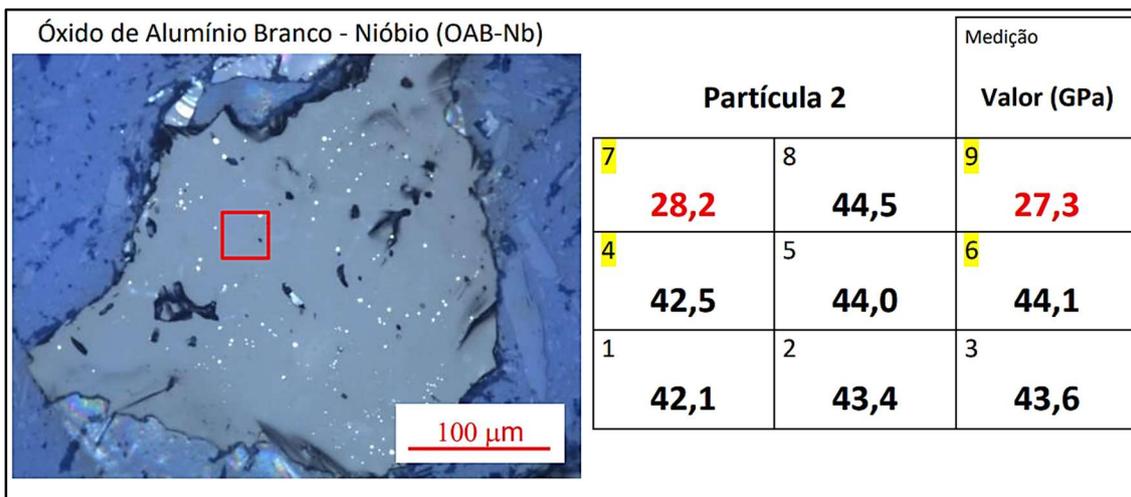


Figura 4.27 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 02 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.

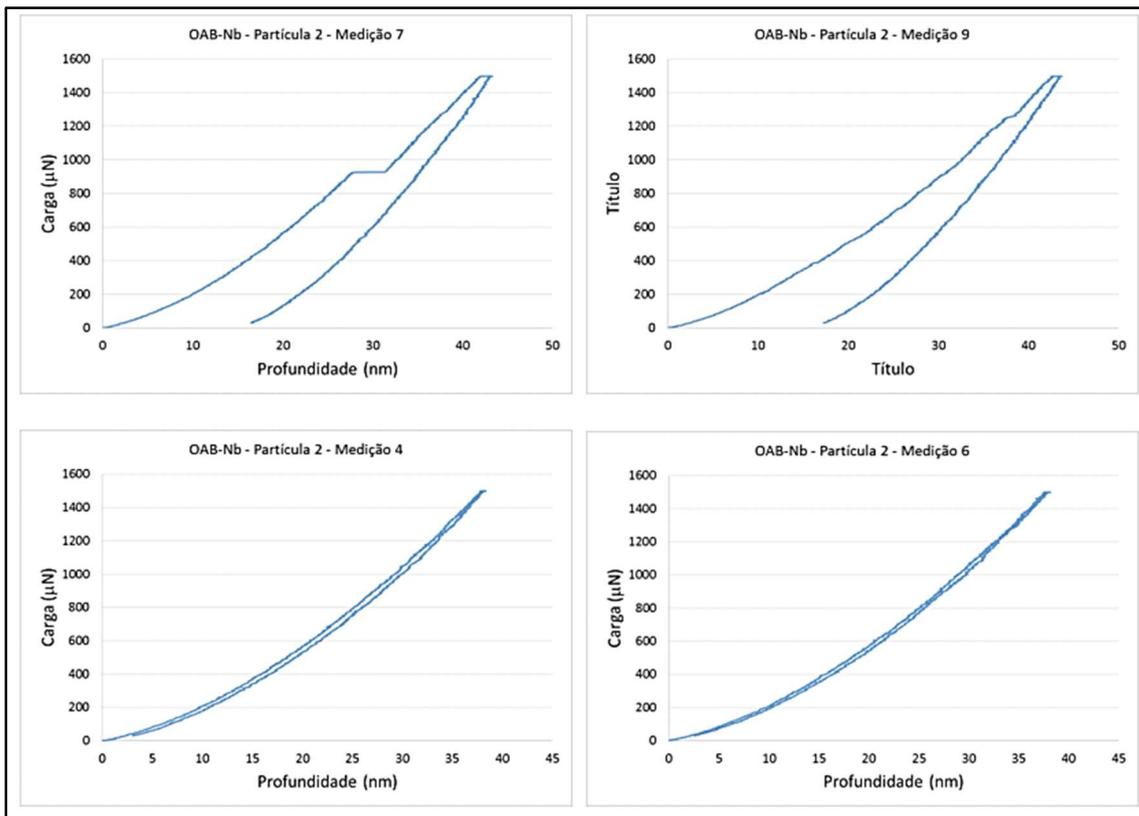


Figura 4.28 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 02 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

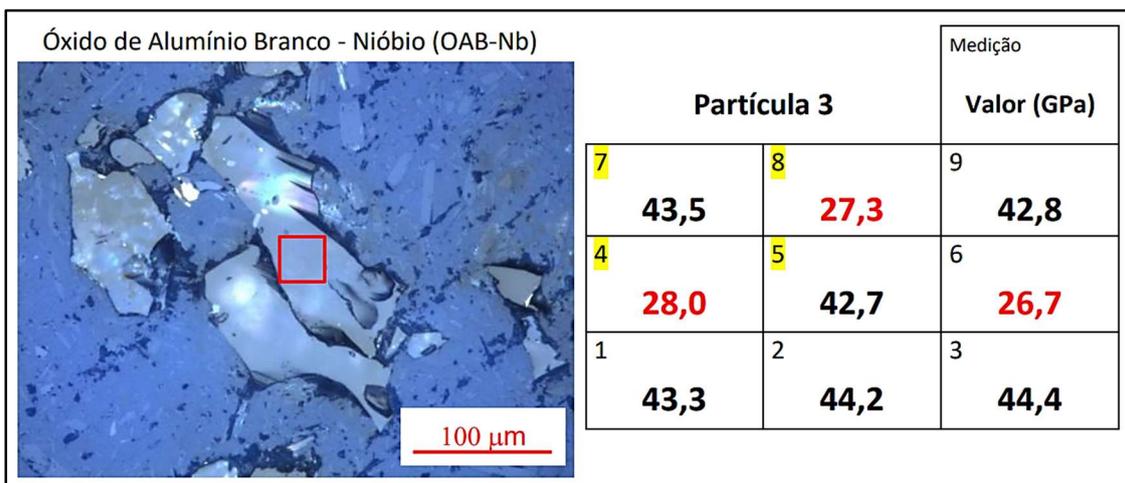


Figura 4.29 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 03 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.

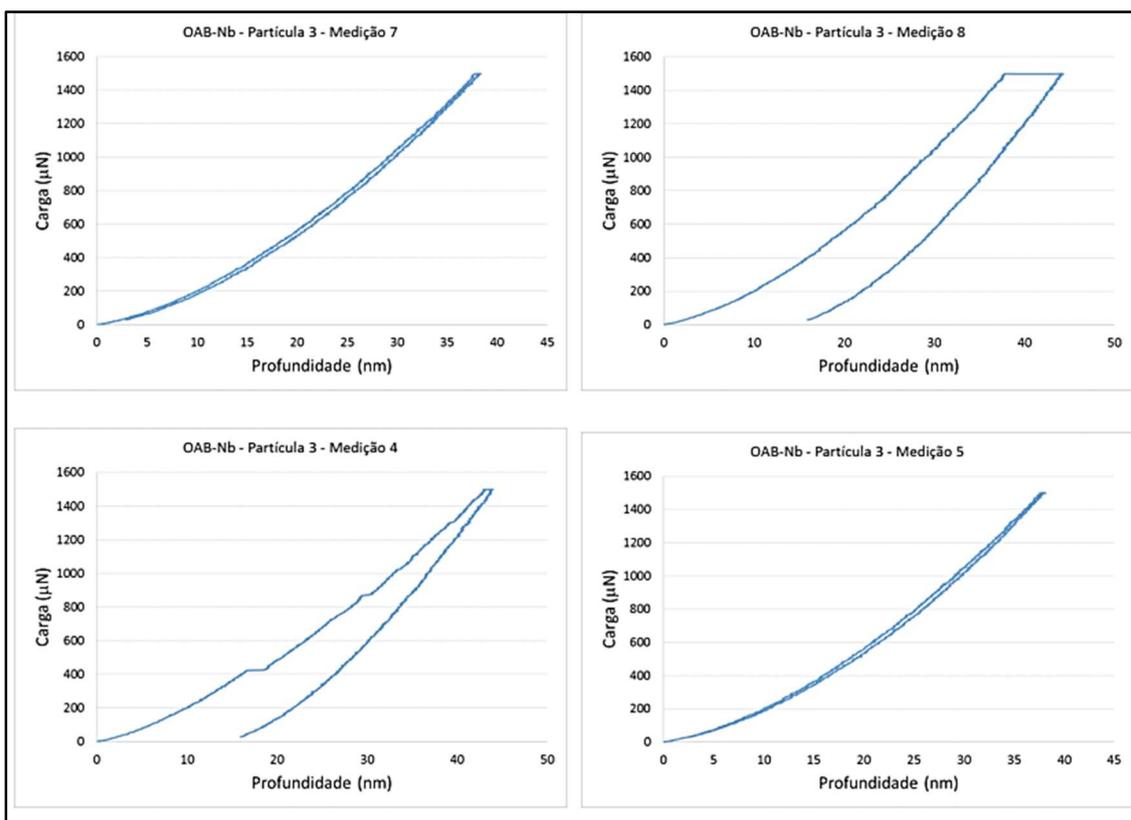


Figura 4.30 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 03 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

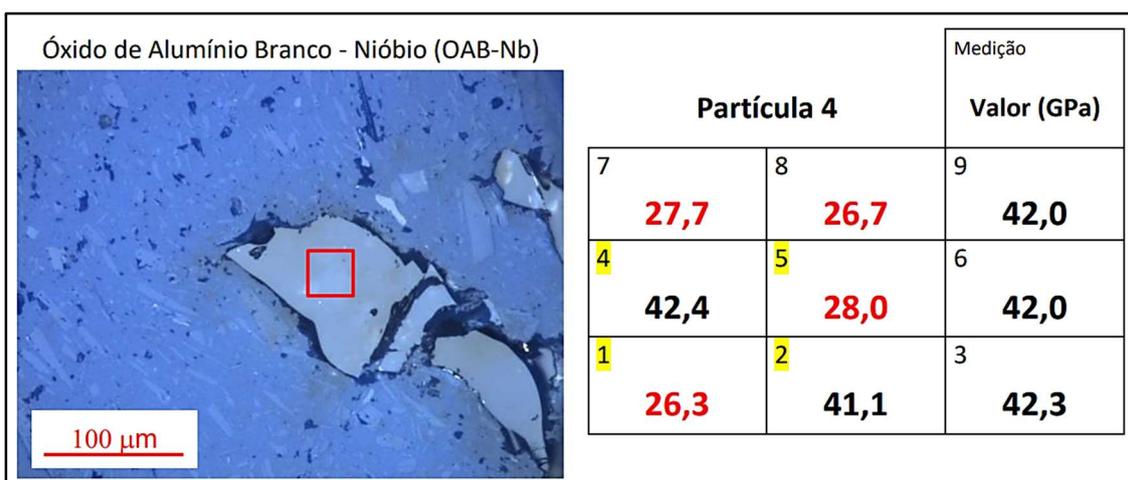


Figura 4.31 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 04 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.

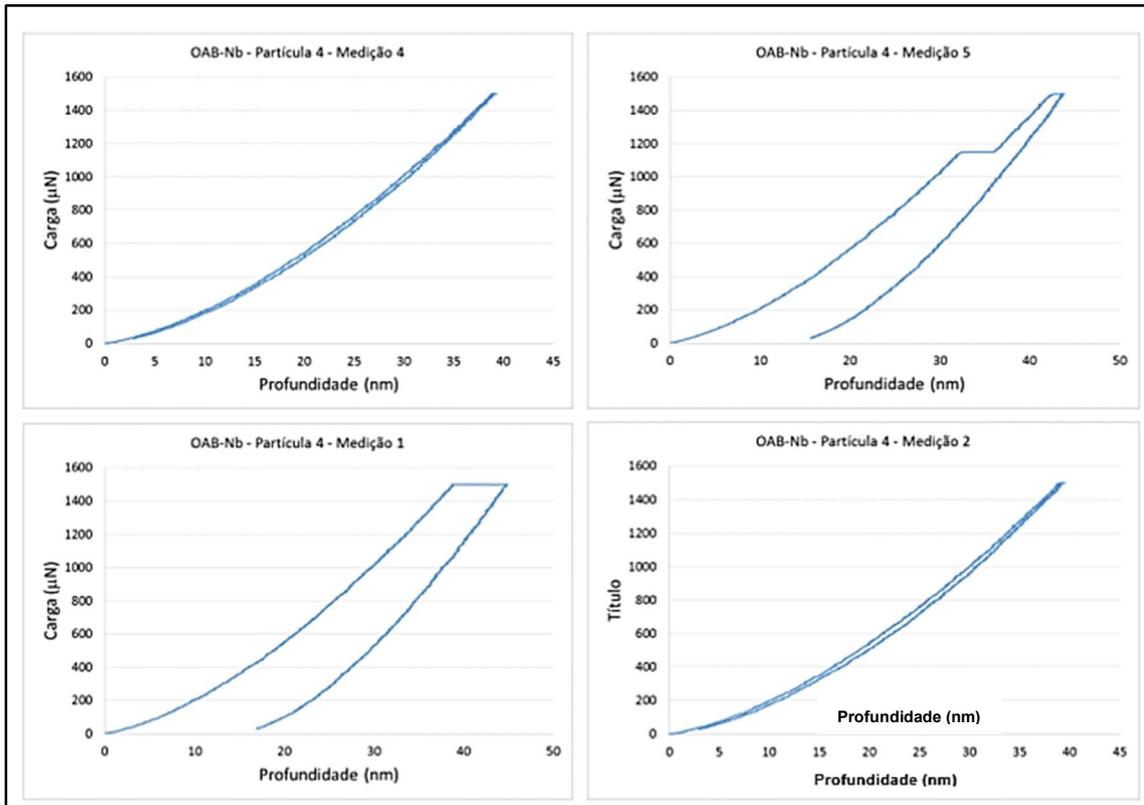


Figura 4.32 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 04 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia-OAB-Nb.

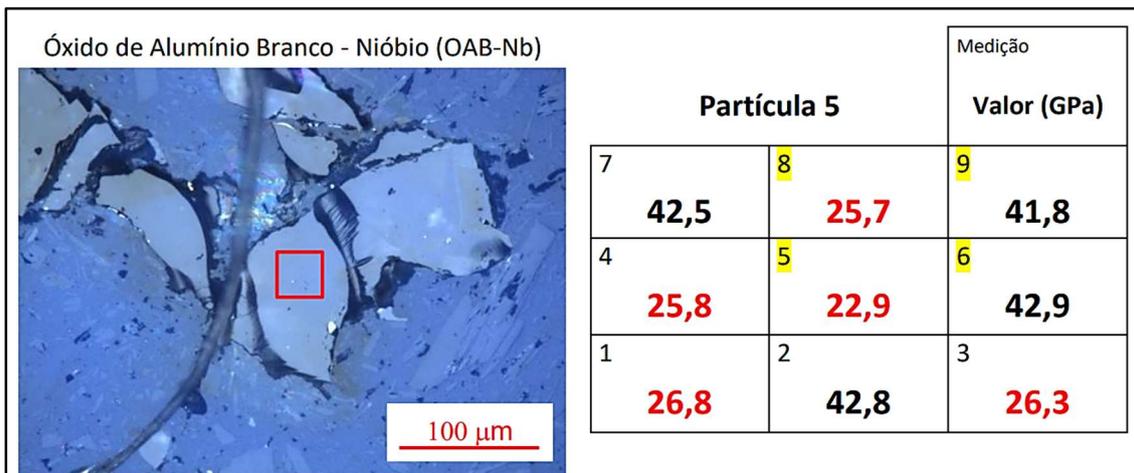


Figura 4.33 - Região de medição da nanodureza instrumentada na partícula 05 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb e seus respectivos resultados encontrados.

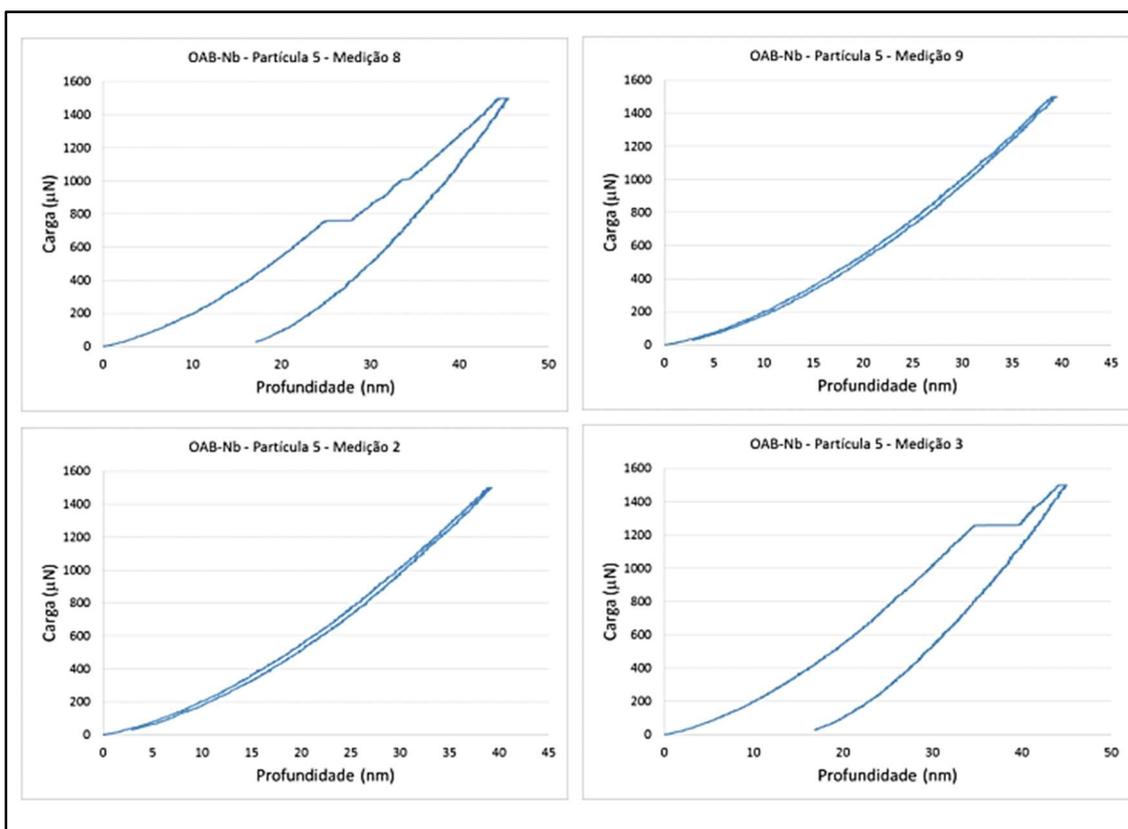


Figura 4.34 - Gráficos das medições das curvas de cargas na posição evidenciada em realce amarelo da partícula 05 do óxido de alumínio branco com adição de nióbia- OAB-Nb.

4.4. Análise dos resultados do índice de resistência a fratura e ensaio de desgaste.

Nas Figuras 4.35 e 4.36 é apresentado graficamente os valores obtidos do índice de resistência a fratura dos grãos – IRFN e os resultados das perdas de massas dos corpos de provas ensaiados.

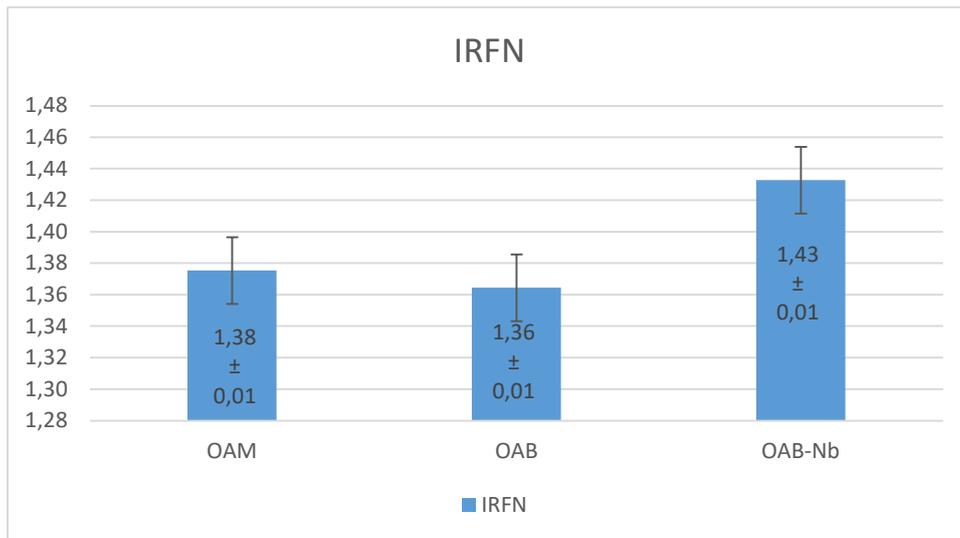


Figura 4.35 - Resultado das perdas de massa dos corpos de prova ensaiados com diferentes tipos de óxidos de alumínio

Os resultados do índice de resistência a fratura normalizado IFRN mostram que o óxido de nióbio ocasionou um aumento significativo nesse índice.

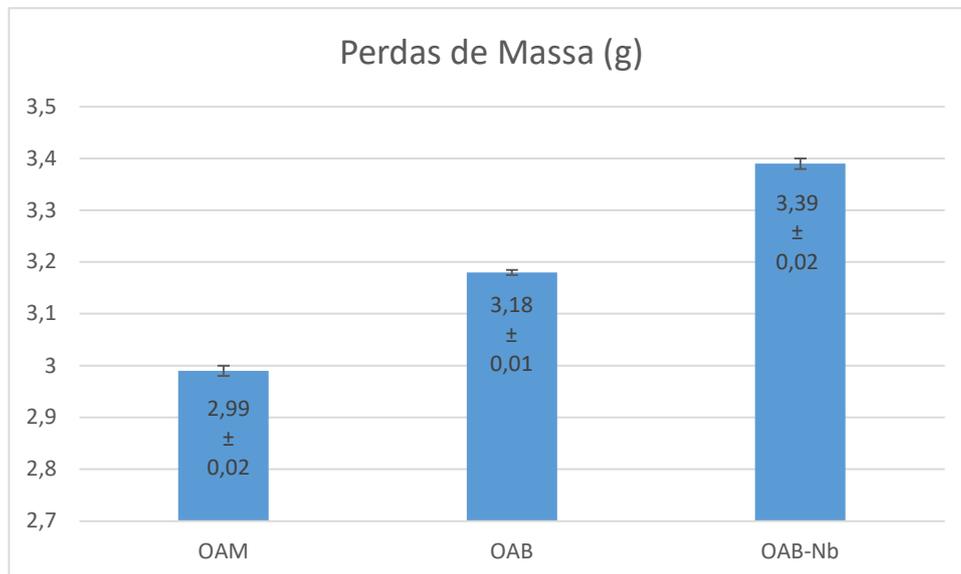


Figura 4.36 - Resultado das perdas de massa dos corpos de prova ensaiados com diferentes tipos de óxidos de alumínio

Os resultados mostram que a maior perda de massa no corpo de prova de aço AISI D2 ocorreu nos ensaios realizados com o óxido de alumínio branco adicionado nióbia (OAB-Nb), seguido pelos óxidos de alumínio branco (OAB) e óxido de alumínio marrom semi friável (OAM).

4.5 Análise dos resultados de nanodureza instrumentada.

A Tabela 4.19 apresenta os valores médios de todas as medições de nanodureza instrumentada consideradas válidas, realizada nas partículas dos diferentes tipos e óxidos de alumínio, além de indicar o número total de medições por material, o número de medições consideradas na média para cada material e o percentual de medições válidas para a composição média. A Figura 4.37 apresenta os resultados dos valores de nanodureza instrumentada de forma gráfica.

Tabela 4.19 - Resultados das medições de nanodureza instrumentada para as partículas de diferentes tipos de óxidos de alumínio eletrofundido.

	OAB	OAM	OAB-Nb
Dureza (GPa)	45,9 ± 0,8	43,9 ± 1,5	43,9 ± 1,5
Número de partículas analisadas	4	5	5
Número de medição total	36	45	45
Número de medição válida	34	20	31
% de medições válidas	96	44	69

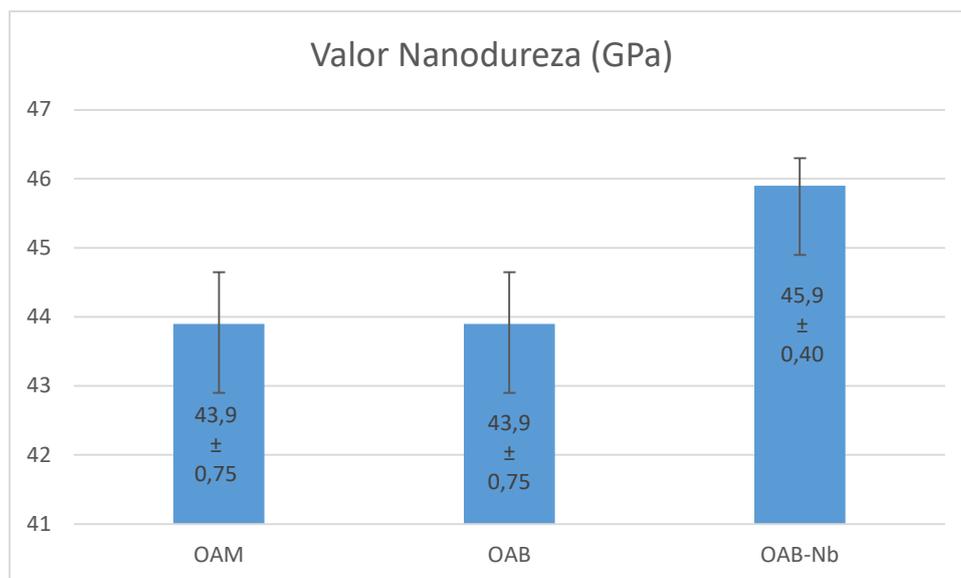


Figura 4.37 - Gráfico comparativo da nanodureza dos três tipos de óxidos.

Não foi encontrada literatura específica com valores de nanodureza instrumentada realizadas no material analisado (alumina eletrofundida) para comparação com os resultados obtidos. Em trabalho desenvolvido por Krell e Schadlich [61] com medições de nanodureza em alumina sinterizada com porosidade de 0,1, foram encontrados valores de nanodureza da ordem de 30 GPa e profundidade máxima de penetração de 144 nm para carga normal de 200 mN. A correlação entre a profundidade de penetração do endentador e dos valores de nanodureza são amplamente observados na literatura, incluindo Bull *et al* [60] e Nishimura *et al* (2008) [61].

Para os ensaios de nanodureza instrumentada realizados nos materiais de alumina eletrofundida, verifica-se que as profundidades do endentador foram da ordem de 40 nm para 1,5 mN, compatível com os valores encontrados por Kell e Schadlich [59]. A diferença entre as durezas medidas nesse trabalho para a alumina eletrofundida (~ 45 GPa) e reportada na literatura para alumina (~ 30 GPa) pode estar correlacionada com a microestrutura do material, morfologia das partículas, rugosidade, tenacidade à fratura, entre outros fatores que afetam diretamente os resultados. A metodologia empregada neste trabalho buscou evitar que as partículas de alumina apresentassem fratura (irregularidades nas curvas de carregamento) durante a medição, o que influencia significativamente o valor da dureza.

Apesar das partículas apresentarem valores semelhantes de dureza, verifica-se que o abrasivo de óxido de alumínio branco-OAB apresenta o maior número de medições sem falhas (96%), o que pode indicar uma maior tenacidade à fratura dessas partículas, tornando-as mais resistentes aos esforços mecânicos e assim apresenta melhor desempenho no processo de abrasão. Partículas com menor tenacidade à fratura apresentam maior tendência a se fragmentarem em partículas menores, podendo diminuir a eficiência de abrasão e/ou modificando as características de abrasividade do material.

4.6 Análise do ensaio de refratariedade

O ensaio de cone pirométrico equivalente (CPE) é normalizado pela ABNT – NBR 528:2014 [60] que consiste em identificar a refratariedade dos materiais. Para a realização desse ensaio a matéria prima utilizada como matriz cerâmica (borra branca) foi moída, obtendo-se granulometria de 100 mesh. Após esse procedimento foram obtidas três misturas borra branca/com óxido de alumínio marrom-OAM, borra branca/alumina eletrofundida branca-OAB e borra branca/alumina eletrofundida branca com nióbia-OAB-Nb. Após a preparação das misturas (30g de material com 3 ml de água) elas foram conformadas num molde com formato de cone. As amostras estudadas foram montadas em uma placa cerâmica refratária, juntamente com os cones padrões normalizados (Cones Norton) de número 36 (1800°C). A queima foi efetuada em forno tipo mufla da marca Químis modelo Q318D24 com temperatura máxima de 1800°C. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min, com permanência de duas horas.

Verifica-se que as amostras de óxido de alumínio marrom-OAM e branco-OAB tiveram comportamento refratário no ensaio correspondente ao cone pirométrico 36 da Orton, não se curvando, suportando temperatura superior a 1800°C. Contudo, ao adicionar nióbia ao óxido de alumínio branco (OAB-Nb), a mesma se curvou a 1500°C, comprovando a teoria de que o óxido de nióbio reduz a refratariedade do óxido de alumínio como pode ser observado na Figura 4.38.

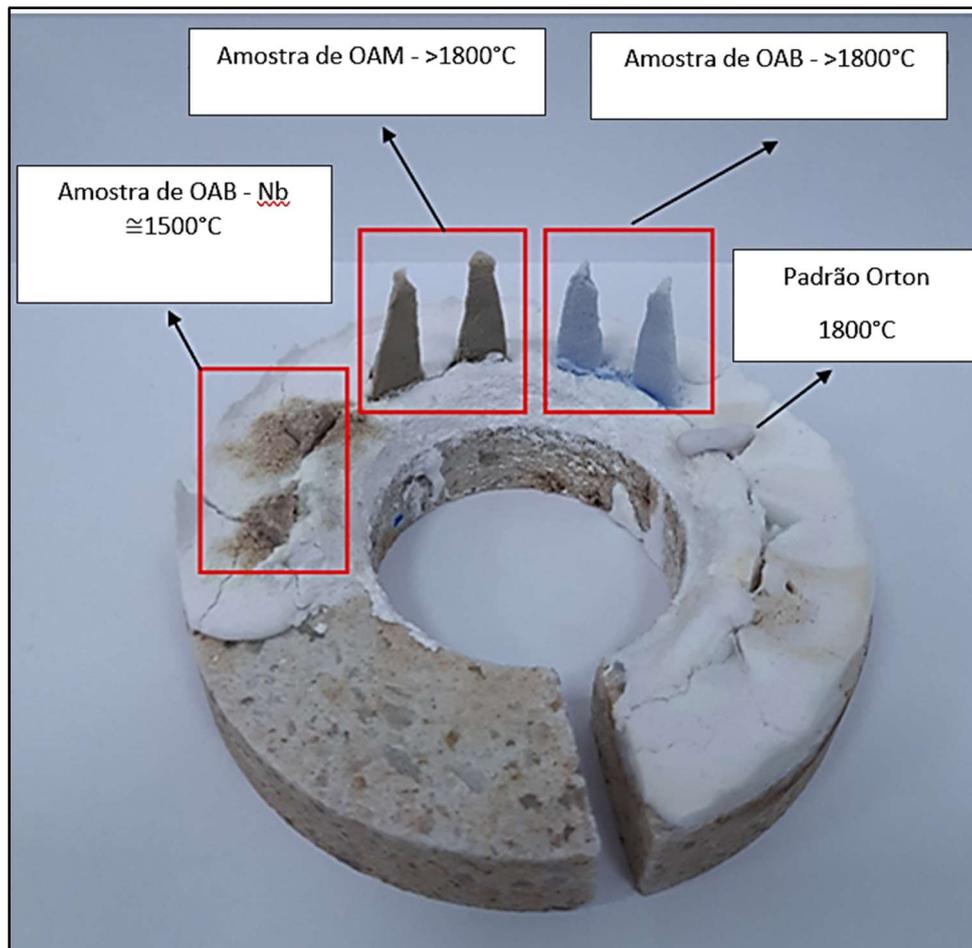


Figura 4.38 - Análise de refratariedade das amostras utilizando a técnica de cone pirométrico equivalente.

4.7 Análise do coeficiente de dilatação térmica

Para a análise do coeficiente de dilatação térmica as amostras foram enviadas ao Instituto de Materiais Cerâmicos - IMC da Universidade de Caxias do Sul – UCS. Os grãos abrasivos foram colocados dentro de um dispositivo de alta alumina, como mostrado na Figura 4.39. Para a análise foi utilizado o equipamento DIL 402 PC da marca Netzsch e uma faixa de temperatura de 20 à 1250°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto.



Figura 4.39 - Porta amostra utilizado para ensaio de dilatométrica de pós.

O resultado da dilatométrica obtido para a amostra do óxido de alumínio marrom – OAM está apresentado na linha em preto na Figura 4.40.

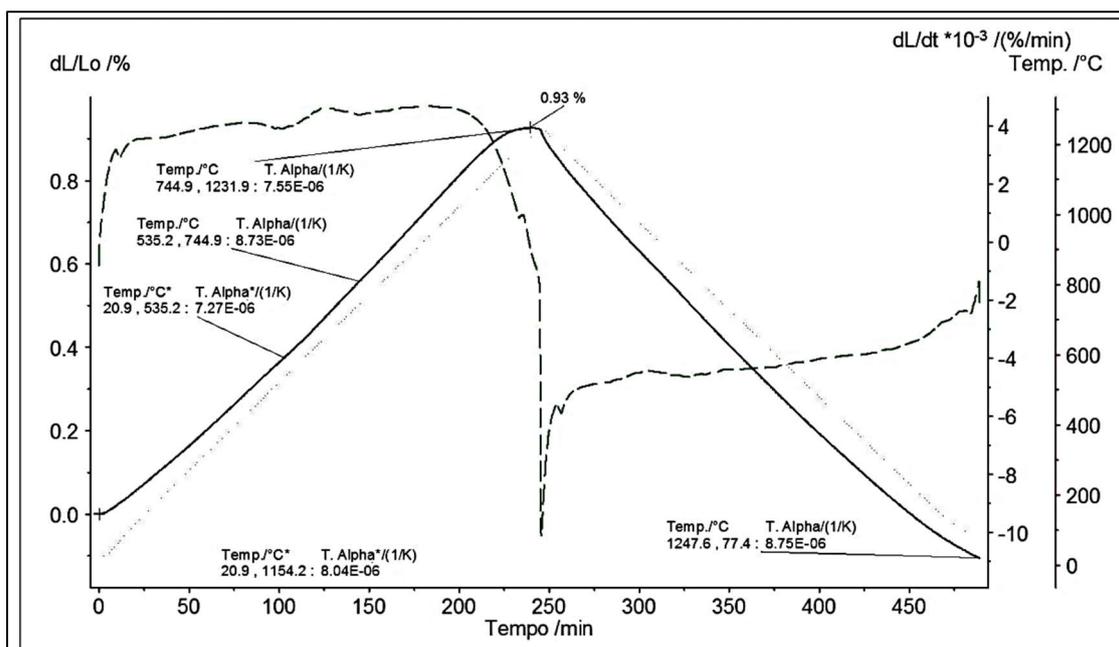


Figura 4.40 - Curva de dilatométrica (em preto) do óxido de alumínio marrom - OAM.

Conforme pode ser visualizado na Figura 4.40, a amostra de óxido de alumínio marrom – OAM apresentou três inclinações diferentes entre as temperaturas de 20,9 até 1250°C, sendo confirmado pela curva da derivada em verde. Entre as temperaturas de 20,9 e 535,2°C, a amostra apresentou um coeficiente de expansão térmica linear de $7,27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Entre as temperaturas de 535,2 e 744,9°C, o coeficiente de expansão térmica linear foi

de $8,73 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Na última variação no segmento de aquecimento, entre as temperaturas de $744,9$ e $1231,9^\circ\text{C}$, o coeficiente de expansão térmico foi de $7,55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A expansão máxima da amostra de 1250°C foi de $0,93\%$ do seu comprimento inicial, na temperatura de 1220°C . No segmento do resfriamento a amostra demonstrou um coeficiente de retração de $-8,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Ao unir o segmento de aquecimento em apenas um (entre as temperaturas de $20,9$ e $1154,2^\circ\text{C}$), o resultado do coeficiente de expansão térmico foi de $8,05 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

O resultado da dilatometria obtido para a amostra do óxido de alumínio branco – OAB está apresentado na linha em preto na Figura 4.41.

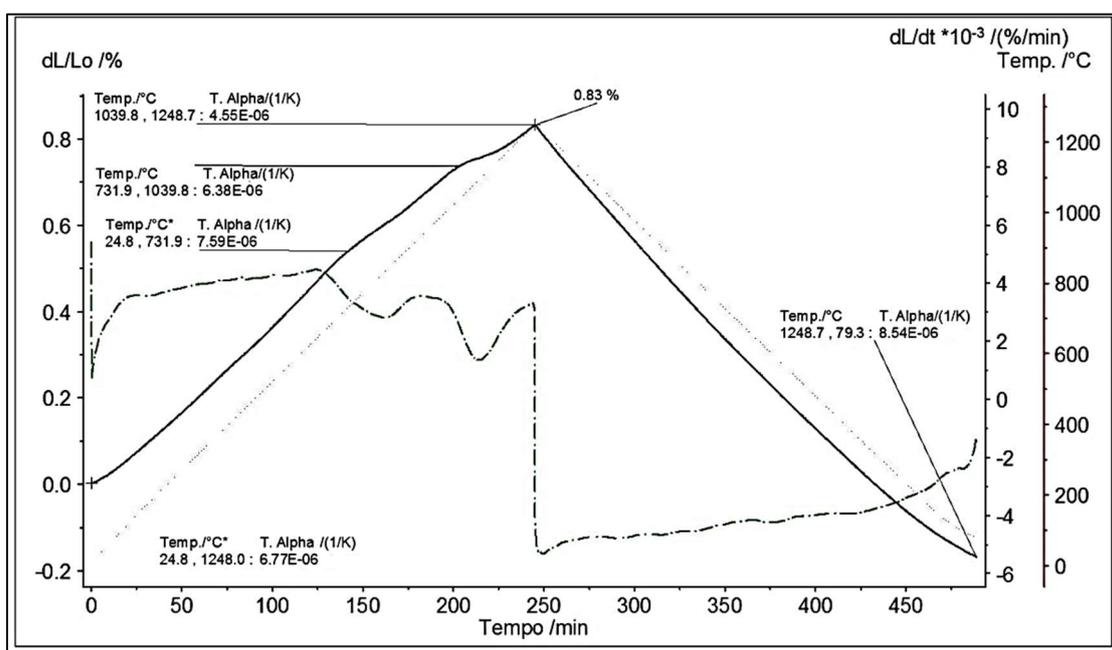


Figura 4.41 - Curva de dilatometria (em preto) do óxido de alumínio branco - OAB.

Conforme pode ser observado na Figura 4.41, a amostra do óxido de alumínio branco-OAB apresentou três inclinações diferentes entre as temperaturas de $24,8$ até 1250°C , sendo confirmado pela curva da derivada em verde. Entre as temperaturas de $24,8$ e $731,9^\circ\text{C}$, a amostra apresentou um coeficiente de expansão térmico linear de $7,59 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Entre as temperaturas de $731,9$ e 1039°C o coeficiente de expansão térmico linear foi de $6,38 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Na última variação de aquecimento, entre as temperaturas de $1039,8$ e $1248,7^\circ\text{C}$, o coeficiente de expansão térmico foi de $4,55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A expansão

máxima da amostra até 1250°C foi de 0,83% do seu comprimento inicial, na temperatura de 1248°C. No segmento do resfriamento a amostra demonstrou um coeficiente de retração de $-8,54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Ao unir o segmento de aquecimento em apenas um (entre as temperaturas de 24,8 e 1248°C), o resultado do coeficiente de expansão térmico foi de $6,77 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

O resultado da dilatometria obtido para a amostra de óxido de alumínio branco com adição de nióbia está apresentado na linha em preto na Figura 4.42.

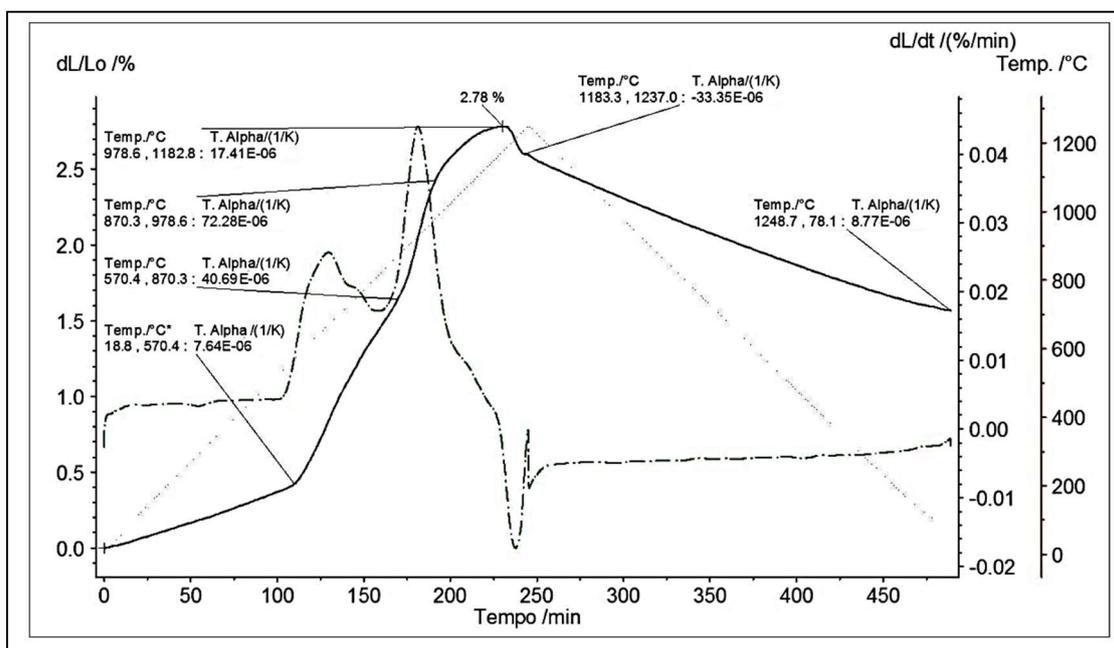


Figura 4.42 - Curva de dilatometria (em preto) do óxido de alumínio branco com adição de nióbia - OAB - Nb.

Conforme pode ser visualizado na Figura 4.42, a amostra de óxido de alumínio branco com adição de nióbia – OAB – Nb apresentou cinco inclinações diferentes entre as temperaturas de 18,8 até 1250°C, sendo confirmado pela curva derivada apresentada em verde. Entre as temperaturas de 18,8 e 570,4°C, a amostra apresentou um coeficiente de expansão térmico linear de $7,64 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Entre as temperaturas de 570,4 e 870,3°C, o coeficiente de expansão térmico linear foi de $40,69 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Após, entre as temperaturas de 870,3 e 978,6 °C, a amostra apresentou um coeficiente de expansão térmico de $72,28 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A amostra chegou em sua maior dimensão, variando 2,78% (na

temperatura de 1174,8°C) do seu comprimento inicial. Neste ponto, entre as temperaturas de 978,6 e 1182,8°C, a amostra apresentou um coeficiente de expansão térmico de $17,41 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. No último evento do segmento de aquecimento, a amostra apresentou um coeficiente de contração de -33,35% entre as temperaturas de 1183,3 e 1237°C. No segmento do resfriamento a amostra demonstrou um coeficiente de retração de $-8,77 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Dado o fato da amostra de óxido de alumínio branco com adição de nióbia – OAB – Nb apresentar um comportamento térmico diferente das outras amostras (óxido de alumínio marrom – OAM e óxido de alumínio branco – OAB), foi realizada uma segunda medição, com nova amostra de mesma composição. A confirmação dos resultados está apresentada no Apêndice B.

5 CONCLUSÕES

Com o propósito de avaliar uma nova composição de grãos eletrofundidos para aplicação em dispositivos abrasivos, após as análises dos resultados é possível concluir que:

- 1) O óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb) apresentou a maior abrasividade e maior índice de resistência a fratura normalizado-IRFN dentre os materiais testados, seguido pelo óxido de alumínio branco (OAB) e pelo óxido de alumínio marrom (OAM);
- 2) Para as condições de ensaios adotadas nas medições, não foram verificadas diferenças significativas nos valores de nanodureza instrumentada das partículas de alumina analisadas;
- 3) A refratariedade do óxido de alumínio branco com nióbia reduziu e o coeficiente de expansão térmico aumentou significativamente quando comparada ao óxido de alumínio marrom e óxido de alumínio branco.

Assim, devido à sua elevada abrasividade, o óxido de alumínio branco com nióbia (OAB-Nb) apresentou propriedades abrasivas promissoras para aplicação em lixas, rebolos resinóides, discos de corte e jateamento. Por outro lado, uma vez que a nióbia reduziu significativamente o ponto de fusão e um aumento considerável no coeficiente de expansão térmico do óxido de alumínio, não se recomenda a utilização desse óxido para fabricação de rebolos vitrificados, uma vez que esses tipos de ferramentas são fabricados a partir de uma mistura de agentes aglomerantes e grãos abrasivos homogeneizados, prensados e submetidos a um processo térmico de aquecimento (1250°C) e resfriamento. Essa última etapa, associada ao maior coeficiente de expansão térmica, aumentaria consideravelmente a formação de trincas no processo de fabricação dessas ferramentas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para trabalhos futuros, recomenda-se realizar a fusão variando o teor de óxido de nióbio na alumina eletrofundida branca com o objetivo de verificar a evolução das propriedades abrasivas. Uma vez que o trabalho avaliou a composição de 1,2%-p. de Nb_2O_5 na alumina, para os próximos trabalhos recomenda-se utilizar a menor proporção de 0,5 e 1%-p e reavaliar as propriedades analisadas nesse trabalho.

Dado ao fato de que a composição com nióbia apresentou como segunda fase o niobato de sódio (NaNbO_3), responsável por abaixar a refratariedade da composição, uma vez que funde congruentemente à 1412°C , torna-se relevante uma investigação mais aprofundada do efeito dessa fase na própria abrasividade e índice de resistência a fratura, pois foi a composição de melhor comportamento comparada ao óxido eletrofundido branco e também ao marrom.

Outro ponto a ser avaliado é a refratariedade de acordo com a composição de Nb_2O_5 , pois como comprovado nesse trabalho, a nióbia exerce forte interferência no ponto de fusão da alumina.

Definida a melhor composição de nióbia no óxido de alumínio, selecionar clientes da área de lixa e rebolos resinoides para testes industriais. Para rebolos vitrificados não se recomenda o óxido de alumínio com nióbia, uma vez que a redução do ponto de fusão e a presença de fases vítreas podem acarretar problemas de fabricação das peças.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MALKING, S.; GUO, C. **Grinding technology: theory and application of machining with abrasives**, 2. ed. New York: Industrial Press Inc., 2008.
- [2] HSU, Y. **Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders**. Mater. Sci. Eng., v.399, p.232–237, 2005.
- [3] LUNGHOFFER, E.P.; WOLFE, L.A. **Quality considerations when specifying brown fused alumina**. Industrial Minerals, p. 47-51, May 2000.
- [4] ALI, Y.M.; DAVIM, J. P.; HITCHINER, M.P.; HUANG, H.; JACKSON, M. J.; LU, J.; RASIFARD, A.; TAWAKOLI, T. **Machining with Abrasives**, M. J. Jackson e J. P. Davim, Eds., New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer Science+Business Media, 2011.
- [5] DOMPIERI, M, SZNELWAR, J. J.; SCALABRIM, R. **Relatório Técnico 73 (perfil Abrasivos)**. Ministério de minas e energia – MME. Setembro de 2009.
- [6] ICDER. Disponível em: <<http://www.icder.com.br/informacoes-tecnicas/identificacao-de-abrasivos>>. Acesso em: 20 jan. 2020.
- [7] JACKSON, J. M. DAVIM, P. J. Abrasive tools and bonding systems machining with abrasives. In: JACKSON J. M. DAVIM, P. J. **Machining with abrasives**. New York: Editora Springer. 2011, 1-72.
- [8] CENTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICO-CULTURAL DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, **Alumínio**. Disponível em: <www.cdcc.sc.usp.br/elementos/aluminio.html>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- [9] ACHESONM, E.G. Carborundum: its history, manufacture and uses. **J.Franklin Inst.** v. 136, 194-214, 1893.
- [10] PASSOS, E. R.; RODRIGUES, J. A. The influence of titanium and iron oxides on the coloring and friability of the blue fired aluminium oxide as an abrasive material. **Cerâmica**, V. 62. P38-44, 2016.

- [11] HÖHNE, L.; ULLNER, C.; KLEY, G. Crack initiation threshold as a parameter for characterizing fused alumina abrasive grains. **Wear**, v.150, n. 1-2, p.195-202, 1991.
- [12] HUBNER, H. AND DORRE, E., **Alumina: Processing, Properties and Applications**. Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 220-265.
- [13] UEYAMA, T. AND WADA, H., **Alumina Ceramic substrates**. In Fine Ceramics, ed. S. Saito. Ohmaha, Tokyo, 1987, pp. 243-250.
- [14] DEVEZAS, T. AND ACHAR, W. Redução da temperatura de sinterização da alumina através da adição de nióbia. **Cerâmica**, 1986, 32, 171-176.
- [15] E. N. Isupova, N. A. Godina, and E. K. Keler, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1465-1469 (1970); Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 1289-1292 (1970).
- [16] ROTH, R. S., NEGAS, T. AND COCK, L. P., L. P., Phase Diagrams for Ceramists. **The American Ceramic Society**, Columbus, OH, 1981, Vol. 4, p. 117.
- [17] COES, J. L. Applied Mineralogy. In COES, J.L. **Abrasives**: New York, Ed. By Frechette, Kirsch, 1971.
- [18] CENTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICO-CULTURAL DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, **Alumínio**. Disponível em: <www.cdcc.sc.usp.br/elementos/aluminio.html>. Acesso em: 10 jan. 2019.
- [19] AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [20] CONSTATINO, L.R.V, et al. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. Química Nova, v.25, n. 03, p. 490-498, 2002.

- [21] SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. Bauxita. In: Luz, Adão Benvindo da. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Capítulo 14. P.311-337.
- [22] HAYES, P. **Fused alumina production. In: electric arc furnace conference, 29**. Toronto: Lew A. Commings, 1971. p. 162-175.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO-ABAL. Disponível em: <<https://abal.org.br/estatisticas/nacionais/bauxita/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.
- [24] SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2015. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>. Acesso em: 09 nov. 2020.
- [25] O BEM MINERAL:NIÓBIO. Disponível em:<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivo=3976>. Acesso em:10 abr.2015.
- [26] AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401–422, 2001.
- [27] LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ 125 nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: a mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 144, p. 800–808, 2014.
- [28] LÜBKE, M.; SUMBOJA, A.; JOHNSON, I. D.; BRETT, D. J. L.; SHEARING, P. R.; LIU, Z.; DARR, J. High power nano-Nb₂O₅ negative electrodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 363– 369, 2016.
- [29] YUE, Z.; LIU, A.; ZHANG, C.; HUANG, J.; ZHU, M.; DU, Y.; YANG, P. Noble metal free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 201, p. 202–210, 2017.

- [30] ACHAR, WILSON. **Produção de alumina sinterizada com adições de nióbia**. 1985. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 1985.
- [31] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.
- [32] VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 2014.
- [33] HERVAL, L. K. S.; VON DREIFUS, D.; RABELO, A. C.; RODRIGUES, A. D.; PEREIRA, E. C.; GOBATO, Y. G.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; DE GODOY, M. P. F. The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 358–362, 2015.
- [34] NICO, C.; SOARES, M. R. N.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. a.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T. Sintered NbO powders for electronic device applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 4879–4886, 2011.
- [35] OLIVEIRA, L. C. A.; OLIVEIRA, H. S.; MAYRINK, G.; MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P.; MOREIRA, R. L. One-pot synthesis of CdS@Nb₂O₅ core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 403–412, 2014.
- [36] FALK, G.; BORLAF, M.; BENDO, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 1968–1973, 2016.
- [37] LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

[38] ANJOS, F. V. e SILVA, J. B. (1983). **As usinas de produção de alumínio da ALCAN no Brasil – processo Bayer para produção de alumina e os processos eletrolíticos para a produção de alumínio.** In: **As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos**, ABM, São Paulo.

[39] BONADIA, N. P. **Aluminas eletrofundidas: desenvolvimento de processo e produto.** 2002. 172 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2002.

[40] FÍSICO QUÍMICA I. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3371755/mod_resource/content/0/PMT3205_13.pdf>: Acesso em 14/01/2021.

[41] CICHY, P. **Fused alumina production.** In: **ELECTRIC ARC FURNACE Conference.** Toronto: Lew A. Cummings, 1971. p.162-175.

[42] HAYES, P. C.; ALGIE, S.H. **Process principles in minerals and materials production.** Sherwood: Hayes Pub. Co, 1993.

[43] CATALOGO ICDER: Disponpivel em: <[catalogo-tecnico-icder-bd285a.pdf](#)>. Acesso em: 15 mai. 2015.

[44] MORAIS, T. L. M. SUSTER M., **Uso de Materiais abrasivos cerâmicos.** Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, 2001.

[45] FEDERATION OF THE EUROPEAN PRODUCERS OF ABRASIVES. **FEPA 42-1:2006(en):** Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for bonded abrasives and for general applications Macrogrits F 4 to F 220: Designation and determination of grain size distribution. Paris, 2006.

[46] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Industrial and enviromental applications of nuclear analytical techniqe Vienn.** IAES, 1999.

[47] STEMMER, C, E, **Ferramentas de Corte I.** Florianópolis: Editora da UFSC. 2008.

- [48] AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE. **ANSI B74.12:** Specification for the size of abrasive grain: grinding wheels, polishing and general industrial uses. Ohio, 2009.
- [49] DIAS, A. J. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos.** Faro: Universidade do Algarve, 2004.
- [50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM. E11:** Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves. West Conshohocken, 2010.
- [51] Göken, M., Kempf, M. Pop-ins in Nanoindentations - the Initial Yield Point, Z. **Metallkunde**, p.1061-1067, 2001.
- [52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 65:** Standard Test Method For Measuring Abrasion Using The Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. West Conshohocken, 2004 (Reapproved 2010).
- [53] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation. 1.ed. Ann Arbor: Springer-Verlag.** New York, Inc, 2002. 197p.
- [54] Stevenson, A.N.J., Hutchings I.M., **Development of the dry sand/rubber wheel**, 1996.
- [55] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 52:** produtos refratários - determinação do cone pirométrico equivalente (refratariedade), Rio de Janeiro: ABNT 2014.
- [56] LEVY NETO, F; PARDINI, Luiz C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia – 1.ed.** – São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- [57] HADDAD, M.; SAMPAIO, R. A. **Polímeros – Propriedades, aplicações e sustentabilidade na construção civil** - São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- [58] CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais. 2.ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2001.

[59] Krell, A.; Schadlich, S.; Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. **Materials Science and Engineering**, pp. 172-181, 2001.

[60] Bull, S.J.; T.F.; Yoffe, E. H.; An explanation of the indentation size effect in ceramics. **Philosophical Magazine Letters**, 59:6, pp. 281-288, 1989.

[61] Nishimura, K.; Kalia, K.R.; Nakano, A.; Vashishta, P.; Nanoindentation hardness anisotropy of alumina Crystal: a molecular dynamics study. **Applied Physucs Letters** v.92, 161904, 2008.

APÊNDICE A – Microscopia Eletrônica de Varredura

a) Óxido de alumínio branco - OAB

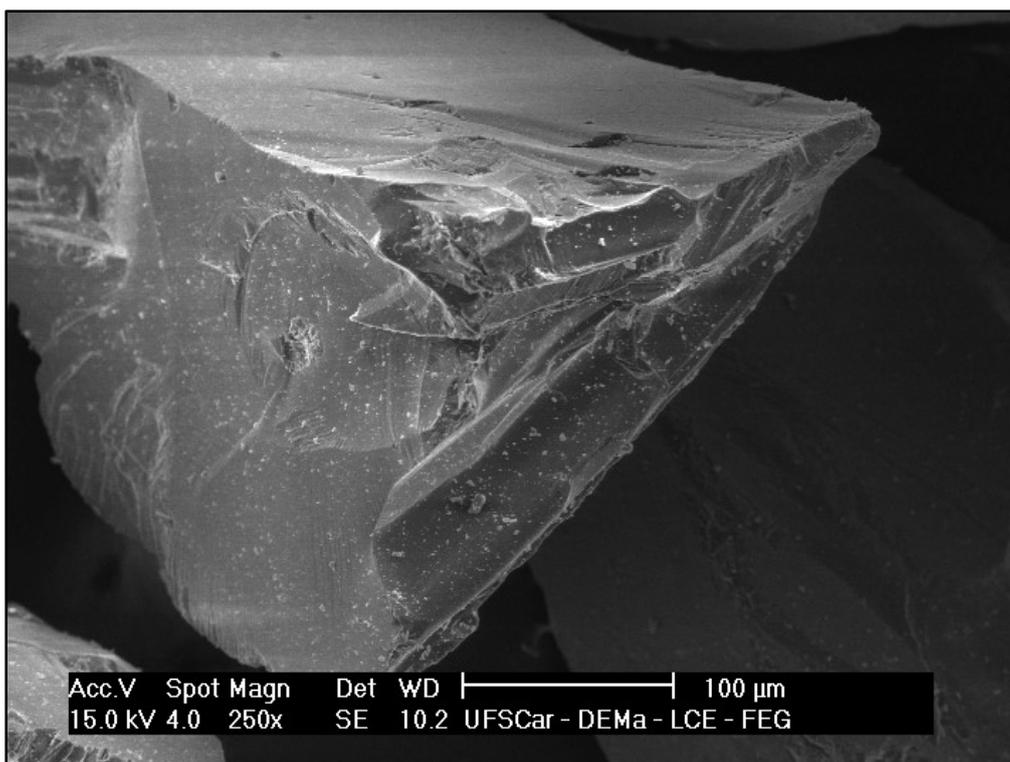


Figura A1 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).

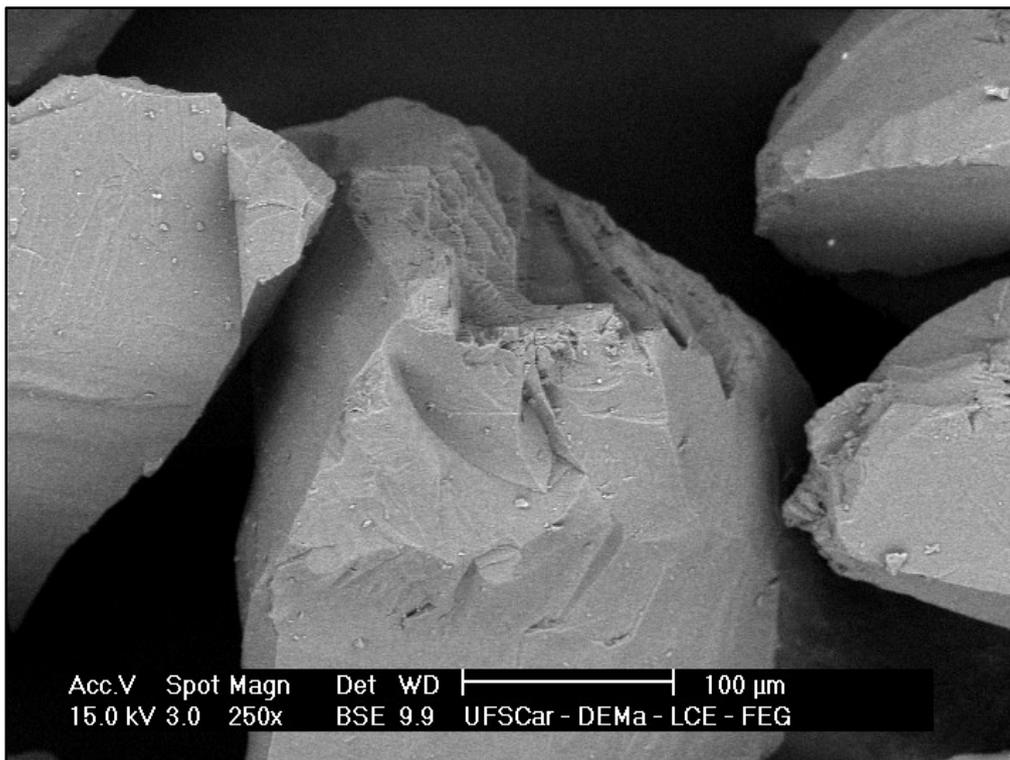


Figura A2 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com aumento de 250X -Elétrons retroespalhados (BSE).

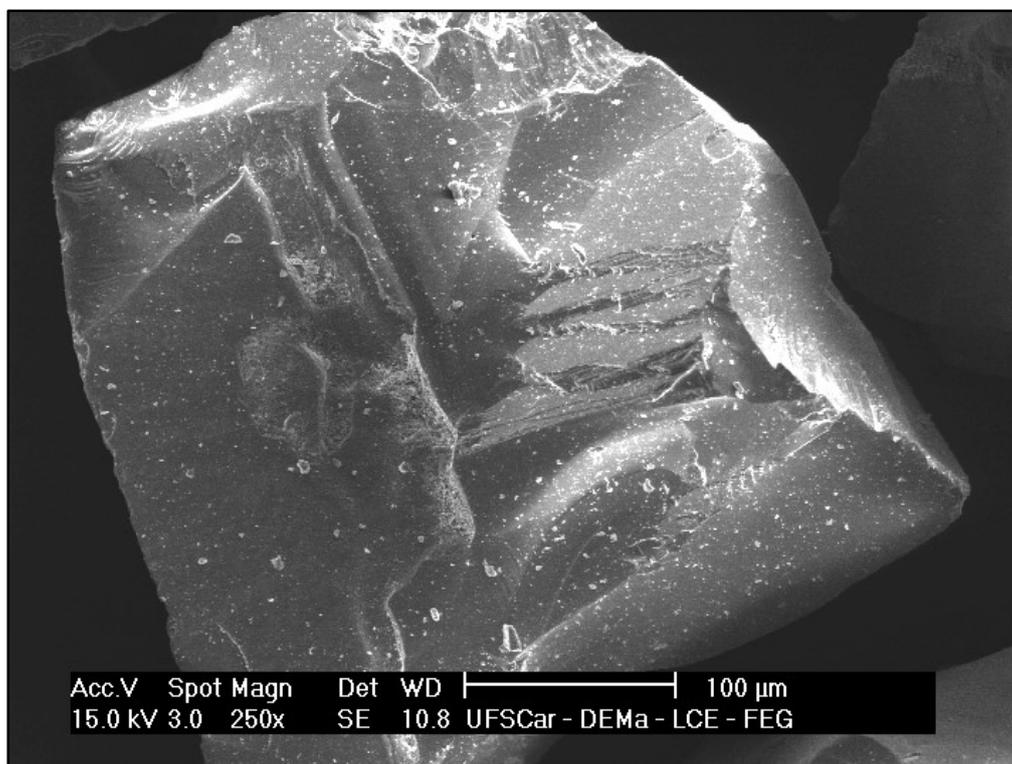
b) Óxido de alumínio marrom – OAM

Figura A3 - Microscopia do grão de óxido de alumínio marrom com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).

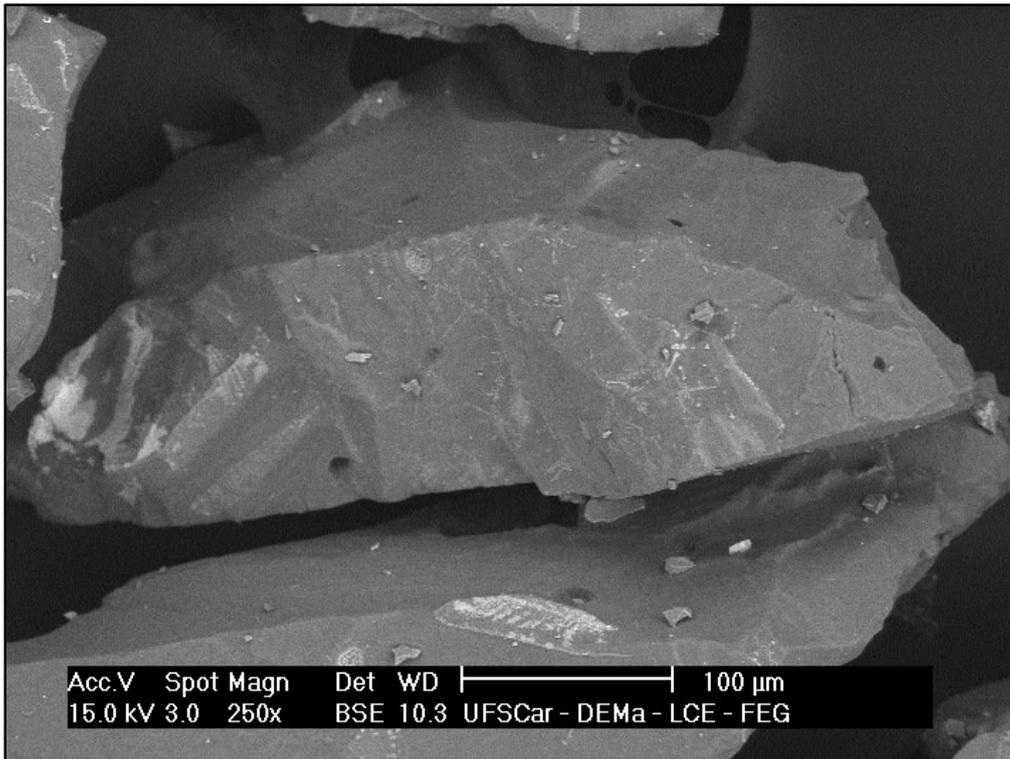


Figura A4 - Microscopia do grão de óxido de alumínio marrom com aumento de 250X - Elétrons retroespalhados (BSE).

c) Óxido de alumínio branco com nióbia – OAB-Nb

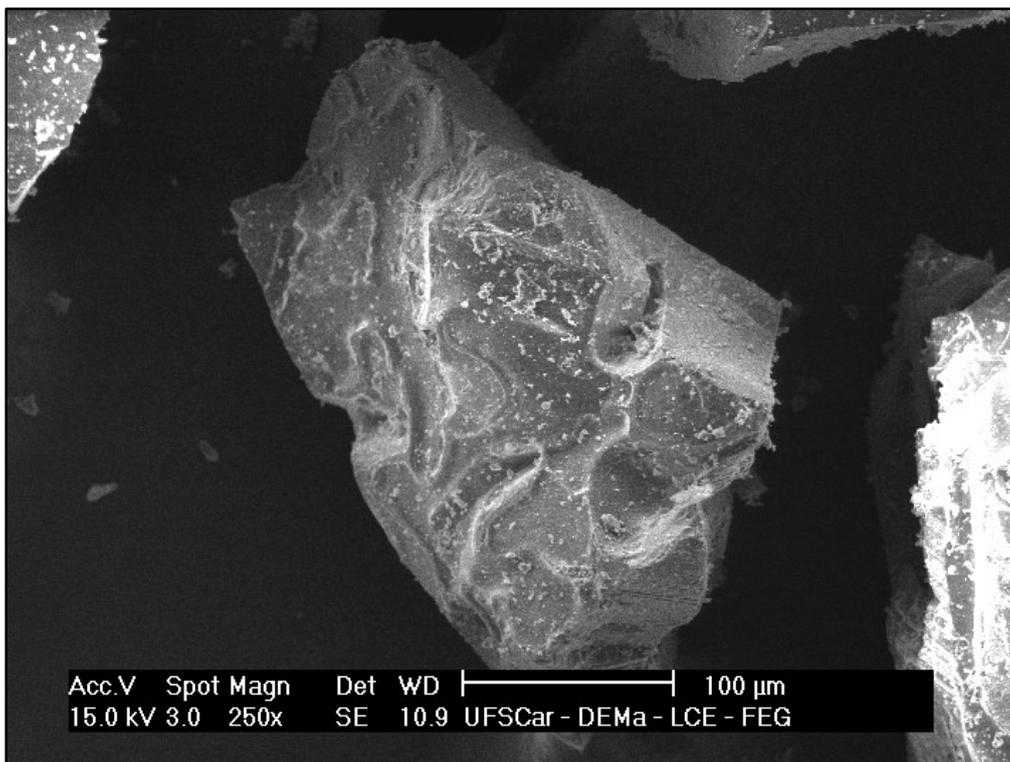


Figura A5 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com adição de nióbia com aumento de 250X -Elétrons secundários (SE).

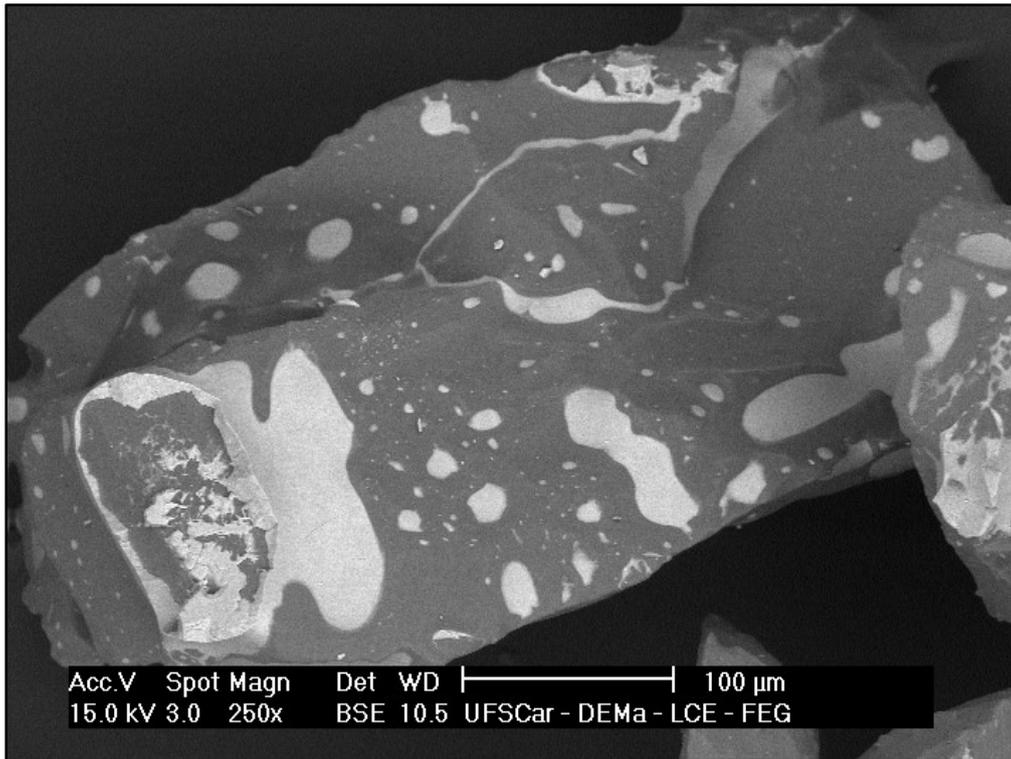


Figura A6 - Microscopia do grão de óxido de alumínio branco com adição de nióbia com aumento de 250X - Elétrons retroespalhados (BSE).

APÊNDICE B – Confirmação do coeficiente de expansão térmico para o óxido de alumínio branco com adição de nióbia.

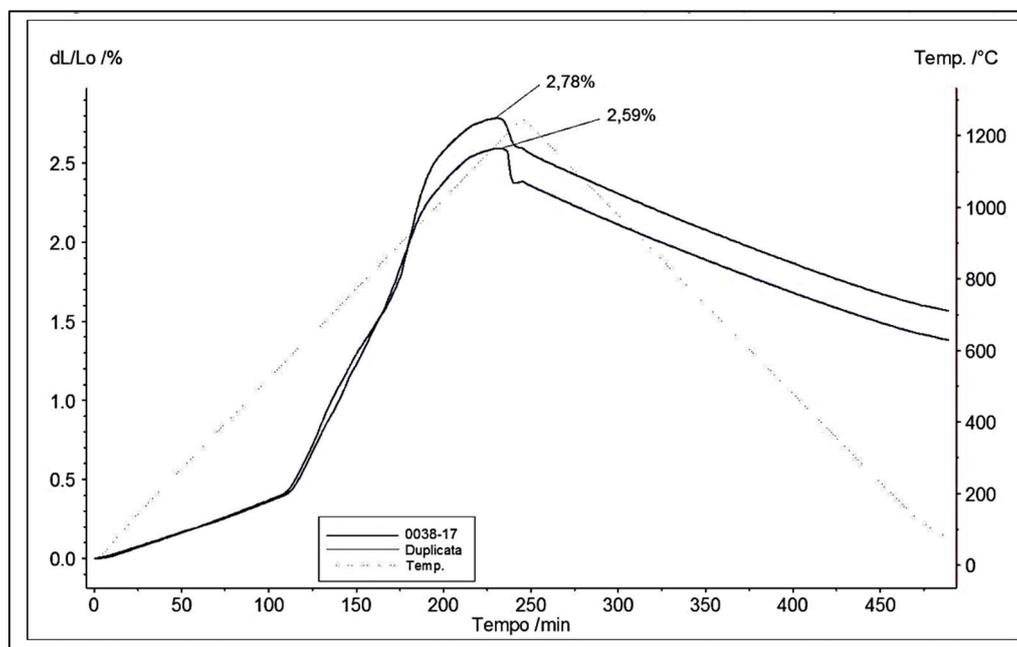


Figura B1 - Resultado da dilatometria da amostra de óxido de alumínio branco com adição de nióbia - OAB - Nb.