

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

EFEITO DO SiC NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
DE ROLOS CERÂMICOS DE Al_2O_3 /MULITA

Júlio César de Faria

São Carlos
2005

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

**EFEITO DO SiC NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
DE ROLOS CERÂMICOS DE Al₂O₃/MULITA**

Júlio César de Faria

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS.

Orientadora: Dr^a Ruth H. G. A. Kiminami

São Carlos
2005

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

F224es

Faria, Júlio César de.

Efeito do SiC na microestrutura e propriedades de rolos cerâmicos de Al₂O₃/mulita / Júlio César de Faria. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Materiais refratários. 2. Rolo cerâmico. 3. Mulita. 4. Carbetto de silício. I. Título.

CDD: 666.72 (20ª)

DEDICATÓRIA

À minha esposa Ticiane, por seu amor e companheirismo, e por me ajudar em todos os momentos.

Ao meu filho Gustavo, uma estrela que ilumina meu caminho.

Aos meus pais José Luiz e Magali, que com amor e carinho me indicaram o caminho para as conquistas.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Maringá (1996)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JÚLIO CÉSAR DE FARIA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 01 DE AGOSTO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

Dr^a RUTH H. G. A. KIMINAMI
ORIENTADORA
PPG-CEM / UFSCar

Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN
EESC / USP

Dr. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM / UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Ruth H. G. A. Kiminami, pela amizade, pelo apoio e pela orientação durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Síntese e Processamento Cerâmico, pelos momentos agradáveis e colaboração na realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Anselmo O. Boschi e Dr. Márcio R. Morelli, por participarem do exame de qualificação.

À Refratários Paulista Ind. e Com. Ltda. nas pessoas do Sr. Carlos Fernando da Silveira Bueno e Dr. Romano Capasso Perilla, pela oportunidade, pelo apoio e suporte financeiro na elaboração deste trabalho.

À Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda., na pessoa do Sr. Ricardo Ibanhez, pela colaboração na realização dos ensaios de choque térmico.

Aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, Geraldo e Oceania pela atenção dispensada.

Aos funcionários da Biblioteca Central da UFSCar.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esta dissertação teve como principal objetivo, estudar o efeito da adição de carbeto de silício (SiC) na microestrutura e propriedades de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita obtidos pelo processo de extrusão, visando resistirem maiores gradientes de temperaturas sem comprometimento mecânico, afim de garantir uma maior aplicabilidade industrial ao produto final. Foram utilizados como materiais de partida, os pós comerciais utilizados para produção de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita. Obteve-se produtos de Al_2O_3 /mulita/SiC com maior resistência ao choque térmico, maior resistência mecânica e resistentes a maiores gradientes de temperatura. A consistência da massa, bem como a preparação dos corpos de provas extrudados, foram preparados com rigoroso controle, visando manter as características de fluxo constante. Os corpos de prova assim processados foram caracterizados através da determinação da expansão térmica do material, densidade e porosidade aparentes, resistência mecânica à flexão, caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X, e avaliação da resistência ao choque térmico. O desempenho industrial do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC, bem como sua resistência ao choque térmico, foi confrontada com amostras do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita.

EFFECT OF SiC ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Al₂O₃/MULLITE CERAMIC ROLLS

ABSTRACT

This dissertation discusses the effect of the addition of silicon carbide (SiC) on the microstructure and properties of Al₂O₃/mullite ceramic rolls obtained by the extrusion process. The purpose of adding SiC was to render the material more heat-resistant without affecting its mechanical properties, thereby increasing the range of the end product's industrial applications. The starting materials used here were the commercial powders used by Refratários Paulista Indústria e Comércio Ltda in its production of Al₂O₃/mullite ceramic rolls, and the addition of SiC resulted in Al₂O₃/mullite/SiC products with higher thermal shock resistance, and greater mechanical strength and heat resistance. The consistency of the mass and the extrusion samples were carefully controlled to maintain the characteristics of constant flow. The processed samples were structurally characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction to determine their thermal expansion coefficient, apparent density and porosity, flexural strength, and resistance to thermal shock. The industrial performance of Al₂O₃/mullite/SiC ceramic rolls and their thermal shock resistance were compared with samples of Al₂O₃/mullite ceramic rolls.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Rolos Cerâmicos.....	3
2.2 Mulita.....	6
2.3 Alumina.....	13
2.3.1 Estrutura Cristalina.....	14
2.3.2 Tipos de Alumina.....	16
2.4 Carbetto de Silício.....	17
2.4.1 Método de Produção.....	18
2.4.2 Estrutura Cristalina.....	19
2.4.3 Efeito do Carbetto de Silício em Matrizes Cerâmicas.....	20
2.5 Sinterização de Nanocompósitos.....	24
2.6 Propriedades dos Materiais Nanocompósitos.....	25
2.6.1 Tenacidade e Resistência à Fratura.....	26
2.6.2 Usinabilidade, Comportamento Abrasivo e de Desgaste.....	30
2.6.3 Propriedades a Altas Temperaturas.....	31
2.7 Comportamento Mecânico.....	32
2.7.1 Determinação da Tensão de Ruptura.....	36
2.8 Resistência ao Choque Térmico.....	37

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Introdução.....	41
3.2	Materiais.....	42
3.3	Métodos.....	43
3.4	Caracterização.....	46
3.4.1	Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente.....	46
3.4.2	Resistência Mecânica à Flexão.....	47
3.4.3	Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	48
3.4.4	Difração de Raios X.....	49
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.4.6	Resistência ao Choque Térmico.....	50
3.4.7	Resistência à Fluência.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	Preparação dos Corpos de Prova por Prensagem.....	53
4.1.1	Medidas de Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente.....	54
4.1.2	Resistência Mecânica à Flexão.....	56
4.1.3	Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	57
4.2	Preparação dos Rolos Cerâmicos Extrudados.....	59
4.2.1	Medidas de Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente.....	61
4.2.2	Resistência Mecânica à Flexão.....	62
4.2.3	Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	62
4.2.4	Análise Química Quantitativa.....	64
4.2.5	Porosimetria de Mercúrio.....	66
4.2.6	Difratometria de Raios X.....	67
4.2.7	Resistência à Fluência (Teste de Flambagem).....	68
4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.3	Avaliação do Desempenho dos Rolos Cerâmicos.....	74
4.3.1	Teste em Campo dos Rolos Cerâmicos.....	75
4.3.2	Resistência ao Choque Térmico.....	77

4.3.3 Resistência a Maior Gradiente de Temperatura.....	78
4.3.3.1 Análise Química Quantitativa.....	79
4.3.3.2 Difratomia de Raios X.....	81
4.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	82
5 CONCLUSÕES.....	87
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de rolos e respectivas temperaturas de trabalho.....	4
Tabela 3.1 – Análises químicas das matérias-primas utilizadas.....	42
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para os corpos de prova prensados através do Método de Arquimedes.....	55
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para resistência à flexão nos corpos de prova prensados.....	56
Tabela 4.3 – Resultados obtidos para expansão térmica nos corpos de prova prensados.....	57
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para os rolos cerâmicos produzidos por processo de extrusão através do Método de Arquimedes..	61
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para resistência à flexão nos rolos cerâmicos produzidos por processo de extrusão.....	62
Tabela 4.6 – Resultados obtidos para expansão térmica nos rolos cerâmicos produzidos por processo de extrusão.....	63
Tabela 4.7 – Resultados de análise química por fluorescência de raios X dos rolos cerâmicos produzidos por processo de extrusão....	65
Tabela 4.8 – Resultados de porosimetria de mercúrio dos rolos cerâmicos produzidos por processo de extrusão.....	66
Tabela 4.9 – Resultados de resistência mecânica à flexão dos rolos cerâmicos após choque térmico.....	77
Tabela 4.10 – Resultados de análise química por fluorescência de raios X Do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Projeção sobre o eixo-c (A) mostrando posições octaédrica do alumínio, (B) posições tetraédricas randomicamente ocupadas por alumínio e silício e (C) posições distorcidas de alumínio, os oxigênios marcados com X estão deslocados de sua posição normal, devido a sua deficiência em 15,1% [11].....	7
Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 - SiO_2 [14]	9
Figura 2.3 – Transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio [18].....	14
Figura 2.4 – Variação da área superficial (A) e a densidade real (B) da alumina hidratada com o aumento da temperatura [18].....	15
Figura 2.5 – Célula unitária do β -SiC [8].....	20
Figura 2.6 – Classificação dos nanocompósitos de acordo com a distribuição da segunda fase na matriz: a) intergranular, b) intragranular, c) inter/intragranular, d) nano/nano [27].....	24
Figura 2.7 – Curvas esquemáticas de resistência à fratura de nanocompósitos alumina – carbetto de silício e alumina monofásica policristalina [45].....	28
Figura 2.8 – Desenho esquemático do dispositivo para determinação da resistência mecânica à flexão a três pontos [68].....	37
Figura 3.1 – Fluxograma do processo produtivo.....	44
Figura 4.1 – Corpos de prova obtidos por prensagem.....	54
Figura 4.2 – Curvas expansão térmica linear obtidas para os corpos de prova prensados das amostras estudadas.....	58
Figura 4.3 – Processo de extrusão dos rolos cerâmicos em extrusora Larker.....	60
Figura 4.4 – Processo de enforna dos rolos cerâmicos em forno Wistra.....	60
Figura 4.5 – Curvas de expansão térmica linear obtidas para os rolos Cerâmicos obtidos por processo de extrusão.....	64
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita.....	67
Figura 4.7 – Difratoograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC.....	68

Figura 4.8 – Ilustração do esquema de ensaio de flambagem dos rolos cerâmicos.....	69
Figura 4.9 – Rolos cerâmicos após ensaio de flambagem.....	69
Figura 4.10 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita.....	70
Figura 4.11 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita.....	71
Figura 4.12 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita.....	71
Figura 4.13 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC.....	72
Figura 4.14 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC.....	72
Figura 4.15 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC.....	73
Figura 4.16 – Retirada do rolo cerâmico à temperatura de trabalho.....	76
Figura 4.17 – Variação da resistência mecânica em diferentes temperaturas de choque térmico.....	78
Figura 4.18 – Difrátograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso.....	81
Figura 4.19 – Difrátograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato.....	82
Figura 4.20 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso.....	83
Figura 4.21 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso...	83
Figura 4.22 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso.....	84
Figura 4.23 – MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso...	84

1 INTRODUÇÃO

Os fornos a rolos representaram uma revolução na indústria de pisos e revestimentos, permitindo ciclos de queima rápida, nunca antes alcançados na história de produção destas peças.

Os rolos cerâmicos são materiais refratários que, durante seu uso, são submetidos a altas temperaturas e, em atmosfera que contém compostos voláteis, que são despreendidos durante a queima dos revestimentos cerâmicos. Como os rolos ficam sujos, é prática comum retirá-los do forno ainda em funcionamento para limpá-los e então retorná-los ao forno. Esta particularidade faz com que uma das características mais importantes do rolo seja a resistência ao choque térmico, que depende de sua composição e porosidade. No interior do forno, o rolo sofre uma série de agressões dos gases e das peças que estão sendo queimadas que, com o tempo e a temperatura, modificam sua microestrutura e propriedades. Como consequência destas transformações, o coeficiente de expansão térmica do rolo é modificado.

A maior dificuldade na aplicação destes rolos esta na deformação na temperatura de trabalho, eles devem ser capazes de resistir ao próprio peso e mais a carga dinâmica decorrente da movimentação das peças cerâmicas. Qualquer empeno ocasiona um desvio da peça cerâmica dentro do forno e conseqüentemente perda de produtividade. Além da solicitação mecânica, os rolos cerâmicos ainda estão sujeitos às solicitações químicas e térmicas.

O ataque químico, decorrente do contato direto da carga com os rolos e da deposição de elementos voláteis em suas superfícies provenientes das argilas e dos esmaltes, é outro agravante na formulação destas peças. Normalmente a resistência ao ataque químico depende não somente da natureza dos rolos cerâmicos, mas também da atmosfera de trabalho do forno. O ataque químico ocorre sempre na superfície dos rolos, alterando sua composição mineralógica e influenciando de maneira sensível na resistência ao choque térmico.

As solicitações térmicas, mais especificamente o choque térmico, são talvez um dos maiores agravantes na redução da vida útil dos rolos nas zonas de queima, de resfriamento rápido e durante as retiradas dos rolos para limpeza. Como é praticamente impossível a eliminação do choque térmico, a formulação de rolos capazes de resistirem a maiores gradientes de temperaturas sem comprometimento mecânico contínua a ser um desafio para as empresas produtoras deste material.

A utilização de matérias-primas mais puras na formulação dos rolos cerâmicos à base de Al_2O_3 /mulita, favorece a melhora geral das propriedades. No entanto, o maior entrave para a melhoria das formulações se encontra no alto custo das matérias-primas de alta pureza, principalmente aquelas com baixo teor de Na_2O .

Este trabalho procurou avaliar a alteração da microestrutura e das propriedades de rolos cerâmicos à base de Al_2O_3 /mulita com a adição de carbeto de silício em substituição ao óxido de alumínio eletrofundido branco em uma formulação padrão, com o objetivo de resistirem a maiores gradientes de temperaturas sem comprometimento mecânico, a fim de garantir uma maior aplicabilidade industrial ao produto final.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar as contribuições de outros autores na evolução científica do assunto tratado neste trabalho, e que serviram como base para o desenvolvimento do mesmo. Como este trabalho está inserido dentro do aspecto tecnológico, o entendimento da natureza, obtenção e propriedades da mulita, da alumina e do carbetto de silício é que torna extremamente importante esta revisão.

Neste trabalho mulita, alumina e carbetto de silício são utilizadas como matérias-primas, uma vez que são as mais empregadas na produção de cerâmicas técnicas, principalmente os refratários. A seguir são apresentadas algumas características destes materiais, tais como: propriedades, método de produção e estrutura cristalina.

2.1 ROLOS CERÂMICOS

Os fornos a rolos representaram uma revolução na indústria de pisos e revestimentos, permitindo ciclos de queima rápida, nunca antes alcançados na história de produção destas peças.

Os rolos cerâmicos são materiais refratários que, durante seu uso, são submetidos a altas temperaturas e, em atmosfera que contém compostos voláteis, que são desprendidos durante a queima dos revestimentos cerâmicos. Como os rolos ficam sujos, é prática comum retirá-los do forno ainda em funcionamento para limpá-los e então retorná-los ao forno. Essa particularidade faz com que uma das características mais importantes do rolo seja a resistência ao choque térmico, que depende de sua composição e porosidade. No interior do forno, o rolo sofre uma série de agressões dos gases e das peças que estão sendo queimadas que, com o tempo e a temperatura, modificam sua microestrutura e propriedades [1]. Como consequência destas transformações, o coeficiente de expansão térmica do rolo é modificado.

Dependendo da temperatura de trabalho, utiliza-se um determinado tipo de rolo, conforme apresentado na Tabela 2.1 à seguir:

Tabela 2.1 – Tipos de rolos e respectivas temperatura de trabalho [2]

TIPOS DE ROLOS	TEMPERATURA DE TRABALHO
Metal	1050°C
Alumina/Mulita/Cordierita	1150°C
Alumina/Mulita	1250°C
Si SiC – Infiltrado	1350°C
SiC ligado a Si ₃ N ₄	1450°C
SiC – Recristalizado	1650°C

Para temperaturas de trabalho superiores à 1100°C recorre-se à utilização de rolos cerâmicos, normalmente os de alumina/mulita, por apresentarem boa relação custo benefício.

Na grande maioria das aplicações os rolos cerâmicos apresentam seção longitudinal variando entre 2,80m e 3,50m. Com a produção cada vez maior de pisos cerâmicos com dimensões superiores à 60x60cm, os rolos cerâmicos tem alcançado dimensões de até 3,80m. A maior dificuldade na aplicação destes rolos esta na deformação na temperatura de trabalho, eles devem ser capazes de resistir ao próprio peso e mais a carga dinâmica decorrente da movimentação das peças cerâmicas. Qualquer empeno ocasiona um desvio do piso cerâmico dentro do forno e conseqüente perda de produtividade [3]. Além da solicitação mecânica, os rolos cerâmicos ainda estão sujeitos às solicitações químicas e térmicas.

O ataque químico, decorrente do contato direto da carga com os rolos e da deposição de elementos voláteis em suas superfícies provenientes das argilas e dos esmaltes, é outro agravante na formulação destas peças. Normalmente a resistência ao ataque químico depende não somente da natureza dos rolos cerâmicos, mas também da atmosfera de trabalho do forno. O ataque químico ocorre sempre na superfície dos rolos, alterando sua

composição mineralógica e influenciando de maneira sensível na resistência ao choque térmico.

As solicitações térmicas, mais especificamente o choque térmico, são talvez um dos maiores agravantes na redução da vida útil dos rolos nas zonas de queima, de resfriamento rápido e durante as retiradas dos rolos para limpeza. Como é praticamente impossível a eliminação do choque térmico, a formulação de rolos capazes de resistirem a maiores gradientes de temperaturas sem comprometimento mecânico contínua a ser um desafio para as empresas produtoras deste material.

A utilização de matérias-primas mais puras na formulação dos rolos cerâmicos a base de Al_2O_3 /mulita, foi tema de trabalhos de pesquisa, pois estas favorecem a melhora geral das propriedades. No entanto, o maior entrave para a melhoria das formulações se encontra no alto custo das matérias-primas de alta pureza, principalmente aquelas com baixo teor de Na_2O . Este óxido em contato com Al_2O_3 forma uma fase refratária denominada β -alumina. Quando o rolo cerâmico é aquecido, o Na_2O migra para a face quente do material, ocasionando deterioração em todas as propriedades e microestrutura. Mesmo concentrações relativamente baixas em Na_2O podem ser consideradas críticas, 0,40% deste óxido promove a formação de 6% de β -alumina [4].

Mestriner et al. [5], procuraram avaliar a alteração das propriedades de rolos cerâmicos a base de Al_2O_3 /mulita com a substituição de coríndon branco com teor regular de soda, por um coríndon branco com baixo teor de soda. Foram mostrados benefícios nas propriedades termomecânicas dos rolos cerâmicos confeccionados com coríndon branco com baixo teor de soda, melhorias estas justificaram a utilização desta matéria-prima para a produção dos rolos cerâmicos. Contudo verificou-se que certas propriedades dos rolos poderiam ser ainda melhoradas. Segundo Gandolfi et al. [6], um aumento na densidade dos rolos cerâmicos de mesma composição, propicia aumento de módulo elástico e conseqüente redução da deformação à quente. Maiores valores na densidade podem ser obtidos por redução em contrapartida da

porosidade do rolo, o que por sua vez aumenta a resistência ao ataque químico [7].

2.2 MULITA

A mulita é a única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ à temperatura ambiente e a altas temperaturas, até aproximadamente 1880°C sobre pressão de ar atmosférico [8]. Possui uma composição química variável sobre a faixa de $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ à $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$, apresentando simetria ortorrômbica [9], e sua ocorrência na natureza é rara. Quando o pó de mulita é sinterizado na ausência de fase líquida produz-se mulita de composição 3:2 com forma granular, sendo que em presença de líquidos produz-se mulita de composição 2:1 com forma acicular [10]. Ambas estruturas de mulita (2:1 e 3:2) tem aspecto essencialmente similar, mas diferem um pouco na deficiência de oxigênio [11]. Para a composição 3:2 a deficiência é de 15,1% e para a composição 2:1 a deficiência é de 18,5%. As posições contendo alumínio, uma octaédrica e duas tetraédricas são apresentadas na Figura 2.1.

A posição octaédrica (A) contém a maior proporção de alumínio total (66% na estrutura 3:2 e 63% na estrutura 2:1). A próxima maior posição altamente povoada (B) contém ambos silício e alumínio tetraédrico; para considerações estequiométricas, o teor de alumínio é 25% em ambas estruturas da mulita. A terceira posição (C) é também tetraédrica, sendo intimamente associada com o local da deficiência de oxigênio, e contém 9% de alumínio na mulita com estrutura 3:2 (ou 12% de alumínio na mulita com estrutura 2:1).

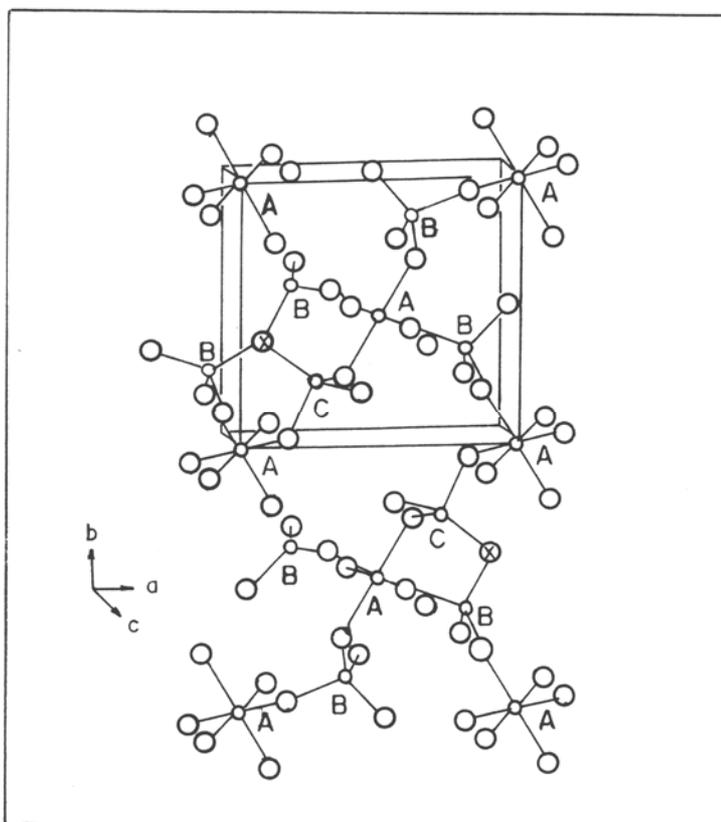


Figura 2.1 Projeção sob o eixo-c (A) mostrando posições octaédricas do alumínio, (B) posições tetraédricas randomicamente ocupadas por alumínio e silício e (C) posições distorcidas de alumínio. Os oxigênios marcados com X estão deslocados de sua posição normal, devido a sua deficiência em 15,1% [11].

A posição octaédrica (A) contém a maior proporção de alumínio total (66% na estrutura 3:2 e 63% na estrutura 2:1). A próxima maior posição altamente povoada (B) contém ambos silício e alumínio tetraédrico; para considerações estequiométricas, o teor de alumínio é 25% em ambas estruturas da mulita. A terceira posição (C) é também tetraédrica, sendo intimamente associada com o local da deficiência de oxigênio, e contém 9% de alumínio na mulita com estrutura 3:2 (ou 12% de alumínio na mulita com estrutura 2:1).

A mulita constitui um material cerâmico candidato em potencial para aplicações estruturais à altas temperaturas [12] pois segundo Meng e Huggins [10], apresenta baixo coeficiente de expansão térmica entre 20 e 1000°C ($5,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), baixa taxa de fluência, boa estabilidade térmica e química e boa resistência mecânica. A sua alta refratariedade e inércia térmica permitem o uso na confecção de refratários, acessórios para fornos além de substratos eletrônicos.

De acordo com Skoog e Moore [13], a variedade de aplicações dessa cerâmica se dá principalmente porque muitas matérias-primas podem ser utilizadas para produzir mulita, e as propriedades obtidas mesmo através do processamento cerâmico convencional (conformação e posterior sinterização) podem satisfazer a muitas solicitações. Para a obtenção da mulita é necessário altas temperaturas (1700 à 1800°C) e tempos longos de queima sendo que o produto final pode conter α -alumina e cristobalita devido a interdifusão lenta dos precursores iniciais em função de uma mistura inadequada dos precursores [9].

Alumina e sílica são componentes de muitas cerâmicas comerciais e minerais importantes, sendo portanto seu diagrama de fases o de maior importância dentre todos os pares de óxidos.

No entanto existe uma substancial discordância sobre o diagrama de fases na região da composição da mulita [14]. Aceita-se porém, que a mulita não tem composição fixa, mais exibe uma faixa de solução sólida como pode ser vista na Figura 2.2.

A variação composicional da mulita é de intensa discussão devido aos resultados conflitantes obtidos por vários pesquisadores, que se deve ao processamento das matérias-primas, as condições de aquecimento [13], as dificuldades experimentais devido a altas temperaturas, volatilidade da sílica, e taxa de reação lenta em sólidos. Assim, medidas de temperaturas tem levado a diferentes resultados experimentais e interpretações [14].

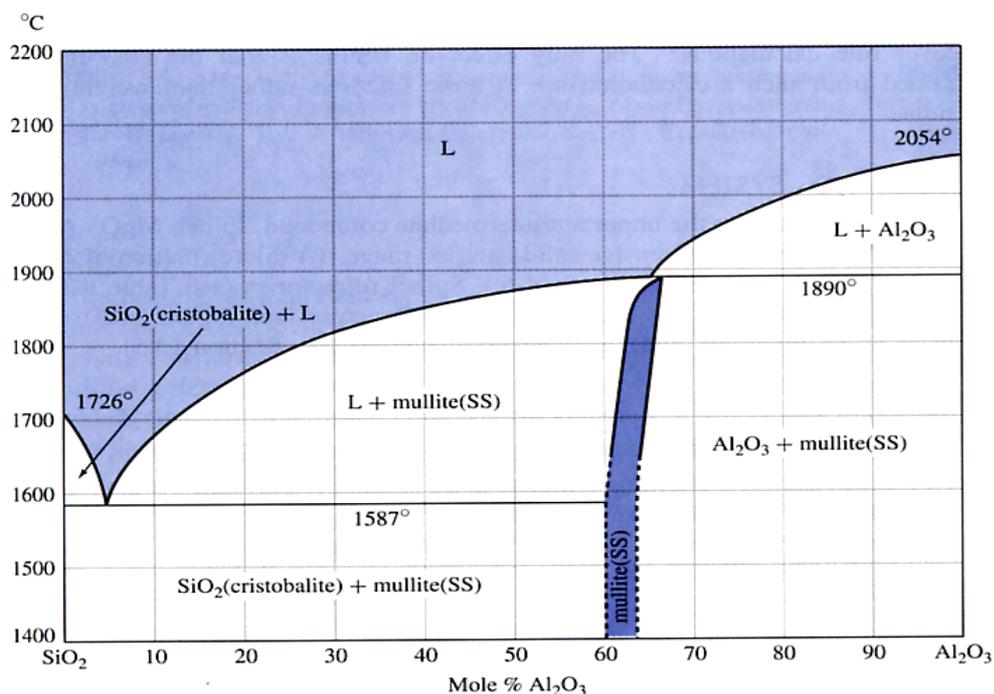


Figura 2.2 Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [14].

A mullita é uma fase comum em muitas cerâmicas tradicionais, isto é, refratários, porcelanas, etc. Para estas aplicações, a mullita é geralmente formada por tratamento térmico de aluminossilicatos, tais como argilas e silimanitas. Para formar fases simples de mullita, é necessário realizar a mistura do material aluminossilicato com um material rico em alumínio.

A mullita vem sendo obtida das misturas de: argila e bauxita, argila e hidróxido de alumínio, argila e fluoreto de alumínio, e argila e alfa alumina entre outros. Os materiais usados nestes processos são relativamente grosseiros, de maneira que a escala de misturas para os componentes da reação é, na melhor das hipóteses, na ordem de um micrômetro.

Um problema que acontece quando se usa minerais de ocorrência natural para a formação de mullita, é que uma certa quantidade de impurezas estão presentes (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , etc.) e são geralmente indesejáveis, principalmente, em aplicações nas cerâmicas avançadas [13].

A mullita é semelhante a outras cerâmicas cristalinas com alto grau de ligação covalente nas quais temperaturas relativamente altas, são necessárias

para sua densificação. Isto pode ser atribuído a baixa densidade aparente e baixa cinética de difusão através do contorno de grão.

Em princípio, temperaturas de sinterização mais baixas para a obtenção de mulita, poderiam ser obtidas pela redução dos intervalos de difusão, isto é, reduzindo o tamanho médio das partículas. No entanto, embora uma grande quantidade de técnicas de processamento tenham sido usadas para preparar pós de mulita, existe pequena relação na variação tempo e temperatura usados para obter elevada densidade de sinterização (isto é acima de 95% da densidade teórica). Em vários estudos realizados, foi constatado que as temperaturas e tempo de sinterização situam-se na faixa de 1650 à 1750°C, entre 1 e 24 horas, respectivamente. Isto indica que os intervalos de difusão, necessários para a densificação, não foram alterados, substancialmente, nesses trabalhos.

As temperaturas de calcinação usadas para preparar pós de mulita podem ser reduzidas substancialmente utilizando técnicas que produzam mistura melhor de alumina e sílica. Assim, pós de mulita com pequeno tamanho de partículas podem ser preparados a partir de pequenos tamanhos de partículas dos precursores precipitados e baixas temperaturas de reação. No entanto, menores temperaturas de calcinação para a preparação de pós não resultam, necessariamente, em temperaturas mais baixas para sinterização de compactos densos.

No momento em que a distância de difusão para a mulitização é reduzida por uma mistura adequada dos componentes e pequeno tamanho de precipitados precursores, a difusão para o processo de crescimento de pescoço também é favorecida. Assim sendo, a formação da fase pode estar atrelada à formação de agregados. Este fato é indesejável para os pós de mulita formados a baixas temperaturas, utilizando-se de precursores preparados por técnicas coloidais ou de solução, da mesma forma que em pós obtidos em altas temperaturas que utilizam misturas preparadas por técnicas convencionais. Baseado nesses fatores, é importante otimizar a temperatura e o tempo necessários para se ter uma completa mulitização, uma vez que

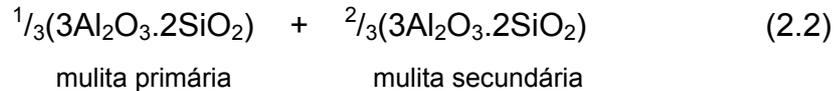
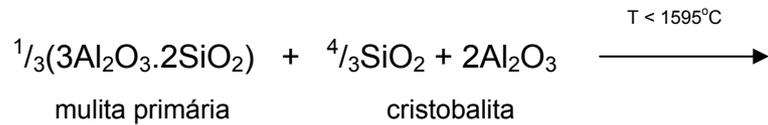
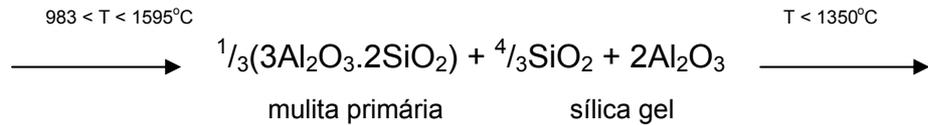
temperaturas altas e tempos longos só contribuem para a formação de agregados e partículas grosseiras [15].

Existem muitos estudos em que corpos de mulita são formados por sinterização com reação. Uma grande variedade de sistemas tem sido usados, variando de pós compactos de argila e alumina até gel monolítico formado de componentes organometálicos. Em muitos casos, o processo envolve sinterização de um compacto a verde formado de uma mistura de dois pós distintos, um rico em alumina e outro rico em sílica. Em outros casos, corpos verdes são formados de um pó simples (ou gel) que é um precursor de mulita, isto é, um material preparado por uma técnica coloidal ou de solução, o qual não é calcinado, ou então, calcinado na temperatura de pré-mulitização. No primeiro processo, os pós devem resistir a interdifusão química e reação para formar mulita. O segundo método deve também envolver interdifusão e reação entre fases contendo alumínio e silício. Contudo, se o pó precursor é misturado molecularmente, só ocorrem reações de decomposição (desidroxilação) e mudanças de fase (cristalização) [15].

No caso da mistura entre o caulim e alumina, diversos estudos foram realizados por diferentes pesquisadores [16,17], visando o entendimento das reações e da cristalização da mulita. Caballero e colaboradores [16] discutiram as reações envolvidas na formação da mulita primária e secundária, obtida por sinterização por reação da mistura do caulim e δ -alumina, e caulim e α -alumina. Segundo eles, através do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode-se prever que com a adição de alumina a caulinita, segundo composição estequiométrica correta, obtem-se a mulita, formando-se mulita primária abaixo de 1500°C e a mulita secundária, acima desta temperatura. A obtenção da mulita pode ser explicada através da seguinte reação:



Esta reação ocorre totalmente no estado sólido em temperaturas abaixo de 1595°C , que é o ponto invariante do sistema mulita-sílica, segundo as seguintes equações:



Nestas reações há a formação de mulita primária resultante da transformação direta da caulinita e uma mulita secundária, por reação no estado sólido da sílica. A medida que a reação ocorre, a fase líquida do ponto eutético vai diminuindo até que toda a mulita seja formada. Este mecanismo que tende a aumentar a velocidade de reação devido a maior velocidade dos íons na fase líquida, é denominado sinterização via fase líquida transitória. Estes autores observaram que a microestrutura resultante foi constituída de cristais de forma acicular caracterizando a mulita primária, e também apresentou cristais de mulita equiaxiais bem pequenos (0,3 – 0,5µm) caracterizando os cristais que se formam na presença de fase líquida rica em sílica e precipitação da alumina, nucleação e crescimento, denominados mulita secundária. Estes autores também constataram que a resistência mecânica obtida para a mulita, apresentou valores um pouco abaixo da mulita obtida a

partir de matérias-primas de elevada pureza. Assim, concluíram que utilizando materiais de baixo custo, como o caulim e alumina, através da sinterização por reação, foi possível obter a mulita apresentando densidade próxima a densidade teórica.

2.3 ALUMINA

A alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3) é a matéria-prima de maior aplicação na indústria de cerâmica técnica. A utilização deste material em grande escala é decorrente de suas características típicas que incluem, entre outras, alta refratariedade, alta dureza, alta resistência ao ataque químico, elevado ponto de fusão ($\approx 2050^\circ\text{C}$), além de apresentar um baixo custo relativo devido, principalmente, a sua disponibilidade quando comparada aos metais mais nobres e aos derivados de petróleo [18]. Todas estas características, torna a alumina importante matéria-prima para refratários. A alumina apresenta um alto coeficiente de expansão térmica ($7,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) quando comparado à mulita e ao SiC. Geralmente a alumina é considerada neutra, mas na realidade é um óxido anfótero pois reage com SiO_2 (um composto ácido) para formar mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e também forma espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) quando combinada com MgO (um composto básico) [19].

Entretanto, sua natureza frágil é o principal impecílio na utilização como material estrutural. Nessas aplicações, os componentes estruturais são muitas vezes simultaneamente expostos à tensões térmicas e mecânicas estando assim sujeitos a uma fratura catastrófica devido a sua baixa tenacidade e baixa resistência ao dano por choque térmico [18].

2.3.1 Estrutura Cristalina

O óxido de alumínio pode apresentar uma diversidade de estruturas cristalinas ao longo da calcinação. A Figura 2.3 apresenta as transformações dessas estruturas a partir de várias formas polimórficas, em função da temperatura.

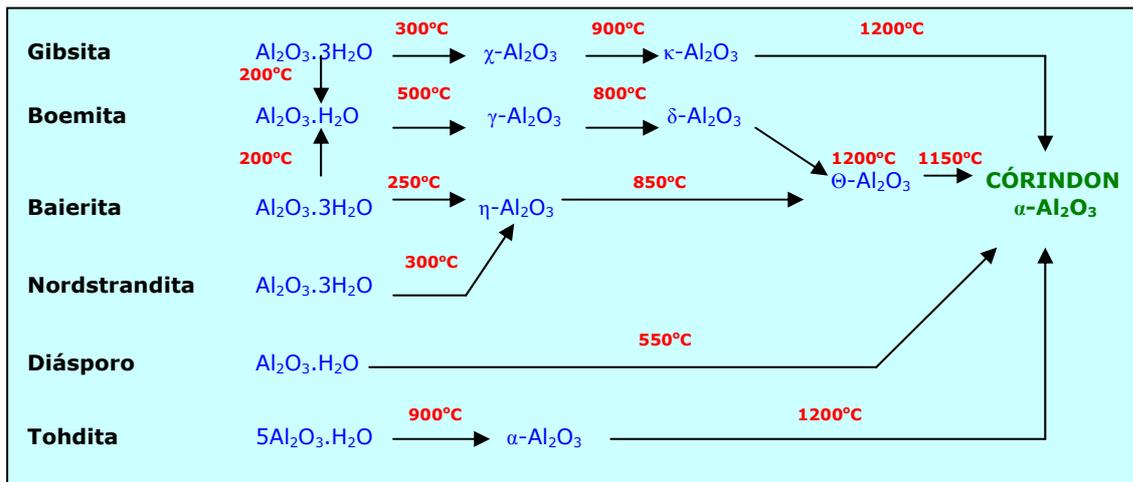


Figura 2.3 Transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio [18].

A presença destas diferentes estruturas cristalinas também está associada a granulometria. Por exemplo, para gibsitas finas ($\varnothing < 1\mu\text{m}$), o caminho II (Figura 2.3) praticamente inexistente, enquanto para as gibsitas grosseiras ($\varnothing > 10\mu\text{m}$), os dois caminhos são passíveis de ocorrência.

Estas transformações de estruturas são acompanhadas por uma variação da área superficial específica e da densidade. Inicialmente, com a formação das estruturas de transição ocorre um aumento da porosidade residual atingindo-se altas áreas superficiais, como pode ser visto na Figura 2.4, o aumento da temperatura de 500 à 1200°C causa um decréscimo gradual da área superficial devido às reordenações estruturais que acontecem com o início da formação da alfa-alumina. Tais transformações também resultam em um aumento da densidade, como ilustrado na mesma figura.

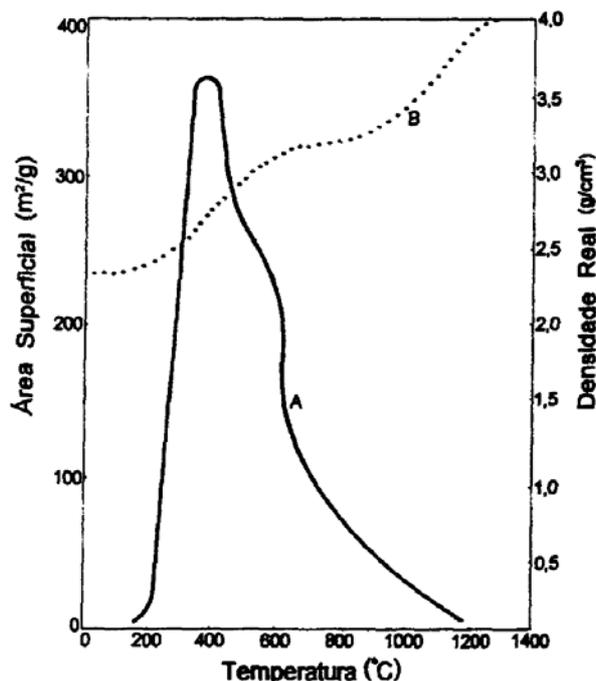


Figura 2.4 Variação da área superficial (A) e a densidade real (B) da alumina hidratada com o aumento da temperatura [18].

As estruturas meta-estáveis da alumina, com alta área superficial específica, caracterizam-se pela elevada reatividade química e solubilidade em ácidos. Tais estruturas são indesejáveis no processo cerâmico devido a considerável diminuição volumétrica durante a transformação para a estrutura alfa, ocasionando heterogeneidades nos corpos e retrações diferenciais que comprometem as propriedades mecânicas.

A estrutura alfa por ser a mais densa e estável é a mais desejável em processamento cerâmico. Esta estrutura cristalina é constituída por planos de íons O^{2-} dispostos na seqüência ABABAB, formando um arranjo hexagonal compacto. Os sítios octaedrais desse arranjo básico são preenchidos pelos cátions Al^{3+} . No entanto, para se manter a neutralidade de carga, somente 2/3 desses sítios são preenchidos [18].

2.3.2 Tipos de Aluminas

Os tipos de aluminas encontrados no mercado para aplicações industriais são: calcinada, tabular, eletrofundida e globular [20].

- Alumina Calcinada

Esta alumina é um produto do processo Bayer. A calcinação se dá em fornos rotativos ou de leito fluidizado em temperaturas próximas de 1250°C, promovendo a formação da estrutura alfa.

A classificação das aluminas calcinadas é dada principalmente pela pureza e reatividade térmica do produto, qualidade estas que são avaliadas pelo teor de óxido de sódio, teor de alfa-alumina, área superficial e tamanho médio de partícula primária.

Este tipo de alumina é normalmente utilizada na fabricação de refratários, cerâmicas técnicas e cimentos de aluminato de cálcio, sendo portanto a de maior aplicação comercial.

- Alumina Tabular

Alumina tabular é fabricada à partir da sinterização da alumina calcinada em temperaturas muito elevadas (1800°C), utilizando fornos rotativos. Esse tipo é constituído unicamente pela fase alfa e apresenta elevada densidade e pureza (99,5% de Al_2O_3). Suas propriedades incluem: inércia química (resistência ao ataque da maioria dos álcalis e ácidos minerais, exceto aos ácidos fosfórico e hidrófluorídrico), resistência ao dano por choque térmico, alta resistência dielétrica à altas temperaturas e excelente estabilidade volumétrica. A alumina tabular é principalmente utilizada em indústrias de refratários.

- Alumina Eletrofundida

Este tipo de alumina é obtido pela eletrofusão de material aluminoso. A eletrofusão ocorre em fornos elétricos estáticos com três eletrodos de grafite

que energizados produzem um arco voltaico gerando temperaturas na ordem de 2000-2200°C.

A classificação da alumina eletrofundida produzida está relacionada com a matéria-prima utilizada e suas impurezas. Por exemplo, o coríndon marrom é obtido a partir da eletrofusão da bauxita, o coríndon branco pela eletrofusão de aluminas calcinadas e o coríndon rosa também pela eletrofusão de aluminas calcinadas, porém com adição de óxido de cromo.

A alumina eletrofundida não reage facilmente com outras matérias-primas. Comparada à alumina tabular, é menos sujeita a deformações a altas temperaturas e apresenta considerável resistência à abrasão e corrosão. Sua aplicação se dá principalmente na indústria de refratários e abrasivos.

- Alumina Globular

Esta alumina é produzida quando um sopro de ar de alta pressão em contra-corrente é aplicado à alumina fundida (spray-cooling). Apresenta forma esférica, porém oca e é adequada para utilização na área de refratários isolantes para aplicações à alta temperatura.

2.4 CARBETO DE SILÍCIO

O carbetto de silício tem sido um dos materiais cerâmicos mais utilizados para fins estruturais. SiC sinterizado exibe alta dureza, na escala Mohs sua dureza é 9, mantém resistência mecânica à alta temperatura, apresenta boa resistência ao choque térmico, coeficiente de expansão térmica relativamente baixo ($4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e alta condutividade térmica (à 1000°C, é 7,5 vezes superior a da Al_2O_3) [21]. As indústrias metalúrgicas, abrasivas e refratárias são as maiores consumidoras de SiC. Também é usado como elemento de aquecimento de fornos elétricos e em aparelhos eletrônicos.

Este material oxida facilmente em altas temperaturas. Ao ar a oxidação se inicia à, aproximadamente, 800°C e aumenta com a temperatura. Durante essa reação ocorre a formação de um filme fino de sílica (SiO_2) ao redor dos

grãos de SiC. Essa camada de SiO₂ fornece pequena proteção e oxidação posterior na faixa de temperatura de 800-1100°C. Acima desta temperatura esta camada torna-se densa e protetiva. Para temperaturas superiores à 1450°C a oxidação torna-se cada vez mais rápida uma vez que a camada de SiO₂ torna-se menos viscosa e mais permeável ao oxigênio [21].

2.4.1 Método de Produção

O SiC pode ser produzido através do processo Acheson [21], no qual as matérias-primas utilizadas são areia e carvão. A fonte de carbono é o carvão que provém do antracito, do coque, do piche ou do coque de petróleo. A fonte de sílica é a areia que contém de 98 à 99,5% de SiO₂.

A reação entre a sílica e o carbono se processa em duas etapas:



Inicialmente areia e carvão são misturados e enfiados, até um nível intermediário do forno onde situa-se os eletrodos. No centro do forno é então colocado um núcleo “alma” composto de grafite que faz a ligação entre estes eletrodos, que quando energizado promove temperaturas próximas de 2500°C. Em seguida prossegue-se o carregamento de areia e carvão até completar a carga. Serragem é adicionada para que a porosidade da carga seja aumentada e permita a circulação de vapores e escape de CO. Aplica-se, então uma diferença de potencial nos terminais dos eletrodos dando origem a uma corrente elétrica que circula através da “alma”.

Este processo de produção de SiC requer períodos tão longos quanto 60 horas, sendo 32 horas entre aquecimento e reação, e 28 horas de resfriamento. No final do processo, os cristais de SiC são selecionados,

quebrados, lavados através de tratamentos químicos e classificados por peneiras.

2.4.2 Estrutura Cristalina

Existem duas espécies cristalográficas de SiC: o carbeto de silício obtido em menor temperatura ($\approx 1800^{\circ}\text{C}$), β -SiC, que apresenta um sistema cúbico de cristalização e o obtido em altas temperaturas ($>1800^{\circ}\text{C}$), α -SiC. Este último representa a grande maioria do grão comercial, usado na indústria de abrasivos e se cristaliza apresentando diferentes estruturas hexagonais e romboédricas [21-22]. A coloração dos cristais é dependente da quantidade de impurezas (Fe, Al, Ca, Mg, C, Si). O SiC “verde” apresenta uma pureza maior do que o SiC “preto”.

O carbeto de silício apresenta um politipismo acentuado. Dá-se o nome de politipismo a um tipo especial de polimorfismo, no qual as diferentes estruturas formadas por um composto diferem somente na ordem em que as camadas bidimensionais de átomos são empilhadas [8]. A notação mais freqüente para descrever os polítipos é a de Ramsdell, na qual um algarismo refere-se ao número de duplas camadas de Si-C existentes na célula unitária e uma letra refere-se ao tipo de simetria cristalina. A unidade estrutural básica do SiC consta de uma camada de Si e outra de C em coordenação tetraédrica. A forma 3C é a única cúbica, tendo uma repetição de 3 camadas, enquanto 6H e 15R (duas formas não cúbicas mais comuns) têm simetria hexagonal e romboédrica, respectivamente. O 3C também é conhecido como β -SiC, sendo formado em baixas temperaturas, e quando aquecido em temperaturas superiores à 1800°C , transforma-se em uma mistura de polítipos hexagonal e romboédrico, os quais são chamados de α -SiC. Estes são termodinamicamente mais estáveis [23]. Na Figura 2.5 mostra-se a célula unitária do β -SiC [8].

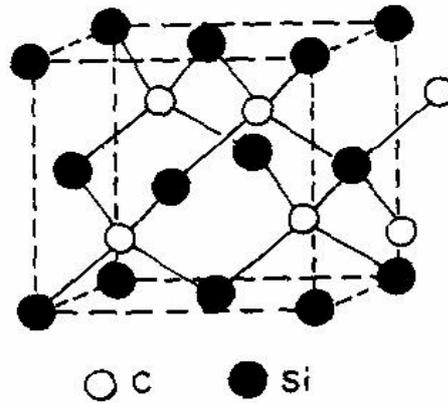


Figura 2.5 Célula unitária do β -SiC [8]

A combinação das propriedades citadas do SiC, tais como, baixa expansão térmica, alta resistência química e excelente resistência ao choque térmico, é que se enquadram no objetivo desta dissertação e justificam o uso deste material no estudo do seu efeito nas propriedades dos rolos cerâmicos.

2.4.3 Efeito do Carbeto de Silício em Matrizes Cerâmicas

Para o entendimento do efeito do SiC em matrizes cerâmicas tradicionais, foi feita uma revisão bibliográfica do SiC inserido em diversos tipo de matrizes cerâmicas. A partir da publicação de Niihara [24-27], de uma série de artigos que estudaram as propriedades mecânicas dos chamados “Nanocompósitos Cerâmicos”, que são sistemas cerâmicos formados por mais de uma fase sólida como $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, mulita/SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, MgO/SiC , tem notado um grande interesse da comunidade científica no estudo desses materiais. Este interesse crescente está associado aos bons resultados publicados, mostrando um ganho inédito em propriedades mecânicas (resistência à flexão e tenacidade à fratura) e propriedades a altas temperaturas, obtidos pela simples adição de partículas nanométricas à matriz cerâmica. Apesar do grande número de publicações nesse assunto [28-33], não existe ainda um consenso à respeito desses ganhos em resistência à

flexão e tenacidade. Algumas publicações [30,33,34] não confirmaram os resultados obtidos por Niihara e seu grupo, mas todos observaram um grande aumento na resistência ao desgaste e à fluência, bem como um aumento da temperatura de trabalho. Segue-se assim a investigação sobre o papel da presença de fases nanométricas no desempenho mecânico de cerâmicas estruturais, bem como no desenvolvimento de novas técnicas de processamento.

O desenvolvimento de compósitos cerâmica/cerâmica, onde a matriz e o reforço são materiais cerâmicos, vem tentando resolver um dos maiores problemas desses materiais, que é a baixa tenacidade, que acaba tornando-se extremamente frágil. Essa característica é o maior impedimento para que a utilização desse materiais em aplicações industriais seja maior.

A introdução de uma segunda fase dispersa na matriz do material acaba por provocar um aumento na energia necessária para a propagação das trincas, isto é devido a vários mecanismos: deflexão de trincas, microtrincamento, “pull out” e “bridging” de whiskers e fibras, etc [35].

O microtrincamento é associado a uma grande expansão de desencontros entre as partículas da segunda fase e a matriz. É claro que a eficiência deste mecanismo de reforço depende do tamanho das partículas da segunda fase e das forças de ligação desenvolvidas dentro da matriz ao redor das partículas, como uma função do módulo elástico da matriz.

A deflexão de trinca e a ramificação de trincas aumentam o caminho de propagação da trinca e dependem do tamanho e do formato das partículas de segunda fase.

Estes mecanismos citados têm um importante papel em compósitos com fibras ou whiskers. Nesses compósitos, outros mecanismos de tenacificação ocorrem:

- O ponteamto de trincas (bridging) consiste em ancorar a trinca por trás de sua ponta através de whiskers ou fibras que não tenham se rompido. Este fenômeno reduz o deslocamento da abertura da trinca e a intensidade de tensão na ponta da trinca, depende da resistência da trinca e de sua razão de aspecto;

- O “pull out” de fibras e whiskers pode ser o mecanismo de tenacificação de maior efeito e consiste em um deslocamento da fibra da matriz, o que consome muita energia. Este mecanismo depende muito da razão de aspecto da segunda fase e é favorecido por ligações fracas entre interfaces;

Todos os mecanismos descritos são fortemente relacionados com as características da segunda fase dispersa, o que equivale dizer:

- A pureza global e a composição da superfície influenciam a natureza da interface segunda fase/matriz bem como a força de ligação entre a matriz e a fase de reforço;
- O formato e o tamanho da fase de reforço;
- A qualidade de dispersão da fase de reforço, função do comportamento desta fase em uma suspensão;

Estas características e mecanismos se aplicam a compósitos cerâmicos. Mas mesmo estes apresentam problemas, quando se colocam whiskers como segunda fase, já que existe a dificuldade de fazer com que os mesmos fiquem homogeneamente distribuídos pela matriz, não se orientem e permitam que o material que compõe a matriz consiga penetrar em todos os interstícios existentes entre eles, de modo que não sobrem vazios entre os whiskers. As mesmas dificuldades ocorrem com as fibras, muito maiores que os whiskers.

Para tentar contornar estes problemas está sendo desenvolvida uma nova classe de compósito, os chamados nanocompósitos. Nestes, a segunda fase deve ser nanométrica, ou seja, deve ser menor que 200 nm. Várias pesquisas tem sido feitas nesta nova área, demonstrando que os nanocompósitos apresentam melhores resultados de resistência, tenacidade, usinagem, resistência à abrasão e propriedades a altas temperaturas.

De acordo com a distribuição da segunda fase na matriz, os nanocompósitos podem ser classificados em intergranular, intragranular, inter/intragranular, sendo que ainda podem ser classificados como nano/nanocompósito quando tanto o reforço quanto a matriz são de tamanho nanométrico.

Os sistemas estudados e com os quais se conseguiu obter nanocompósitos foram: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, mulita/ SiC , MgO/SiC , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, onde o primeiro componente é a matriz cerâmica e o segundo componente compõe a fase que deve apresentar dimensões nanométricas, cuja fração volumétrica tem variado de 1 à 50% [27,34,36,37,38].

A Figura 2.6 apresenta um desenho esquemático ilustrando os diferentes tipos de microestruturas de um nanocompósito cerâmico [27]. Quando as partículas nanométricas estão dispersas ou somente nos contornos de grão ou somente no interior dos grãos, os nanocompósitos são classificados como inter e intragranular, respectivamente. Pela própria dificuldade de controle do processo de fabricação, o tipo mais comum é o intra/intergranular, isto é, partículas nanométricas localizadas tanto no contorno do grão quanto no interior do grão.

Segundo Niihara et al. [26,27], a adição de partículas nanométricas de carbeto de silício (SiC) à cerâmicas de alta alumina (Al_2O_3) proporciona um aumento nas propriedades mecânicas do material tanto à temperatura ambiente quanto a altas temperaturas. Alguns trabalhos apresentaram resultados que constatavam aumentos de até 5 vezes nos valores de resistência à flexão, de 500°C na temperatura máxima de operação e de 50% na tenacidade à fratura em relação à alumina sem a presença de SiC . Outro fato importante ocasionado pelo efeito da adição de SiC , é que em todas as publicações sobre esse assunto, foi observado um grande aumento na resistência ao desgaste, na resistência à fluência e aumento na temperatura de trabalho, características essas muito importantes para um bom desempenho do material em questão.

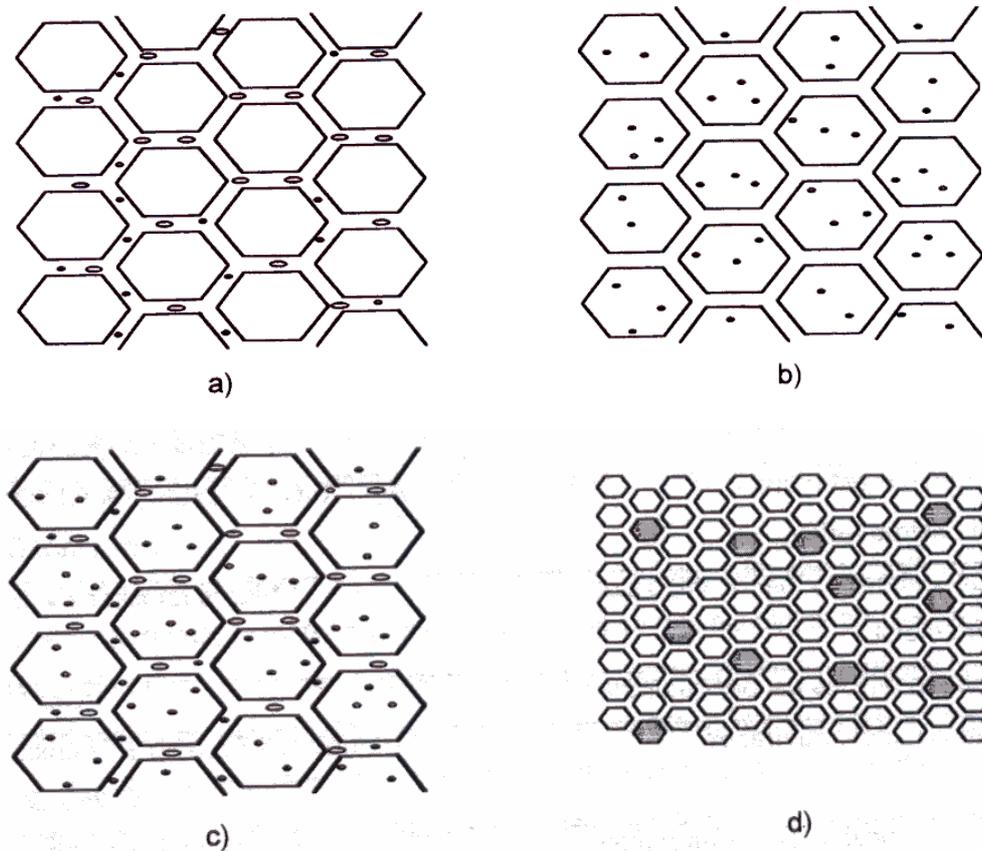


Figura 2.6 Classificação dos nanocompósitos de acordo com a distribuição da segunda fase na matriz: a) Intergranular; b) Intragranular; c) Inter/Intragranular; d) Nano/nano [27].

2.5 SINTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

A sinterização de nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ sempre foi considerada uma etapa crítica. Segundo Nakahira [39], a presença de partículas de SiC inibe a movimentação dos contornos de grão, resultando em estabilidade microestrutural nos estágios intermediário e final de sinterização desses nanocompósitos. Isso dificulta a mobilidade dos poros, dificultando a densificação do material. A taxa de densificação do nanocompósito é menor que a taxa de densificação de alumina pura, sendo que as partículas de SiC também ancoram o crescimento dos grãos. O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ segue o modelo de Zener, o qual prediz a existência de um tamanho de grão máximo

da matriz, que é proporcional ao tamanho das partículas e inversamente proporcional à fração volumétrica das mesmas.

Stearns et al. [40] propuseram duas possíveis razões para a redução da taxa de densificação: (i) a presença de SiC nos contornos de grão poderiam limitar a difusão dos átomos para os poros; (ii) uma provável dificuldade em remover material da interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, que inibiria o processo de densificação.

A maioria dos trabalhos realizados em nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ mostra que a sinterização deve ser preferencialmente realizada via prensagem a quente ou com a aplicação de HIP (Hot Isostatic Press), para uma completa densificação do material. Os mecanismos acima descritos justificam essas ações.

No entanto, bons níveis de densificação podem ser alcançados utilizando-se apenas a sinterização convencional, no estado sólido ou com fase líquida. Davidge et al. [34] reportaram que podem ser obtidos nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, com fração volumétrica de SiC inferior a 15%, com densidades superiores a 99,5%, realizando-se sinterização à 1775°C em uma atmosfera estática de nitrogênio. Ferreira [41], em recente trabalho, mostrou que é possível sinterizar esses nanocompósitos com o auxílio de um sistema formador de fase líquida sem que sua resistência ao desgaste seja deteriorada. Neste caso, conseguiu-se densificação de 95% à 1400°C em atmosfera de argônio com a adição de 10% em peso do eutético $\text{MnO}.\text{SiO}_2$.

2.6 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS

Como já descrito, com os resultados que Niihara [27] apresentou no final dos anos 80 relativos ao nanocompósitos cerâmicos, houve inicialmente um furor científico, já que os ganhos em propriedades mecânicas eram notáveis. Um corpo sinterizado de alumina apresenta uma resistência mecânica entre 350 à 560 MPa, dependendo das condições de processamento. Com a adição de apenas 5% em volume de SiC nanométrico a

essa matriz de alumina, Niihara reportou que os corpos sinterizados apresentam uma resistência mecânica de 1520 MPa, ou seja, um aumento de resistência de mais de 200%. Segundo Niihara, este aumento na resistência mecânica é devido ao refinamento da escala microestrutural, que passa da ordem do tamanho de grão da matriz para o tamanho do espaçamento interparticular, reduzindo o tamanho do defeito crítico.

A meta do aperfeiçoamento do processamento cerâmico não é apenas a melhora das propriedades mecânicas tais como dureza, resistência à fratura, tenacidade e da reprodutibilidade (estatística de Weibull) em temperatura ambiente, mas também das propriedades mecânicas em altas temperaturas, tais como dureza, resistências a fadiga e fluência. O propósito dos compósitos é adicionar novas funções à cerâmica monofásica, tais como usinabilidade e superplasticidade, propriedades estas associadas aos materiais metálicos, ou seja, dúcteis [42].

A seguir, algumas propriedades mecânicas dos nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ são comentadas.

2.6.1 Tenacidade e Resistência à Fratura

Para os materiais cerâmicos a determinação da tenacidade à fratura em deformação plana ou o Fator de Intensidade de Tensão K_{IC} segue mais de perto o modelo de Griffith e a espessura do material não é geralmente crítica como no caso dos metais dúcteis, onde esta variável afeta os valores de K_{IC} via alteração dos efeitos de plasticidade ou o alívio parcial da tensão por deformação plástica antes da ruptura das ligações químicas, exceto para ensaios em altas temperaturas. No entanto, como há marcada dependência da resistência mecânica (σ) com a temperatura, isso sugere o controle da fratura por mecanismos de plasticidade [42]. A tenacidade à fratura tende a cair com o aumento do tamanho de grão, enquanto que a energia de fratura (γ_{wof}) tende a aumentar com o tamanho de grão e com a “razão de aspecto” (r) da partícula, conforme: $r = \ell / d$, onde ℓ é o comprimento da partícula e d o seu diâmetro.

Portanto, a resistência mecânica dos materiais cerâmicos, de forma genérica, tende a aumentar com a relativa redução de tamanho de grãos na microestrutura [25,42-47].

Os nanocompósitos apresentam um aumento das propriedades mecânicas em relação à alumina monofásica com o mesmo tamanho de grão, processadas da mesma maneira. Nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_{(\text{inclusões})}$ têm mostrado que a resistência à fluência e a taxa de fluência são respectivamente dez vezes maior e três vezes menor do que da alumina [44]. A resistência dos nanocompósitos sinterizados e prensados à quente pode ser aumentada 150% e 300%, respectivamente em relação à alumina (500% com tratamento térmico de tenacificação após a sinterização), mesmo acima de 1150°C. Niihara e seu grupo [25,27,45] tem analisado os mecanismos de resistência à fratura e tenacificação (curva-R) de nanocompósitos cerâmicos, formados pela dispersão de partículas nanométricas dentro dos grãos de uma matriz e verificou um ganho na tenacidade para o sistema MgO/SiC (30% vol.) de 1,2 MPa.m^{1/2} para 4,5 MPa.m^{1/2} acompanhado do aumento da resistência de ~340 MPa para 700 MPa. Entretanto, seu colaborador T. Ohji [46] reportou um modesto aumento da tenacidade para nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ da ordem de 25%-40%.

A Figura 2.7 mostra esquematicamente a curva-R para o nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ e Al_2O_3 monofásica, onde a extensão da trinca está à direita e o comprimento inicial da trinca está à esquerda da abcissa, com a taxa de energia liberada na ordenada. Na discussão desses resultados [46] assumiu-se que a trinca inicial do nanocompósito de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ é do mesmo tamanho da alumina monofásica policristalina, sendo que a alumina monofásica apresenta resistência à fratura de 500 MPa e tenacidade de 2,5 MPa.m^{1/2}, o raio da trinca pode ser dado como 20 μm, considerado como o comprimento inicial da trinca (o comprimento da trinca é considerado igual para os dois materiais, embora seja limitado pela dispersão das partículas no nanocompósito). A resistência pode ser determinada pela inclinação da linha tangente do comprimento inicial da trinca para o respectivo “ombro” na curva-R.

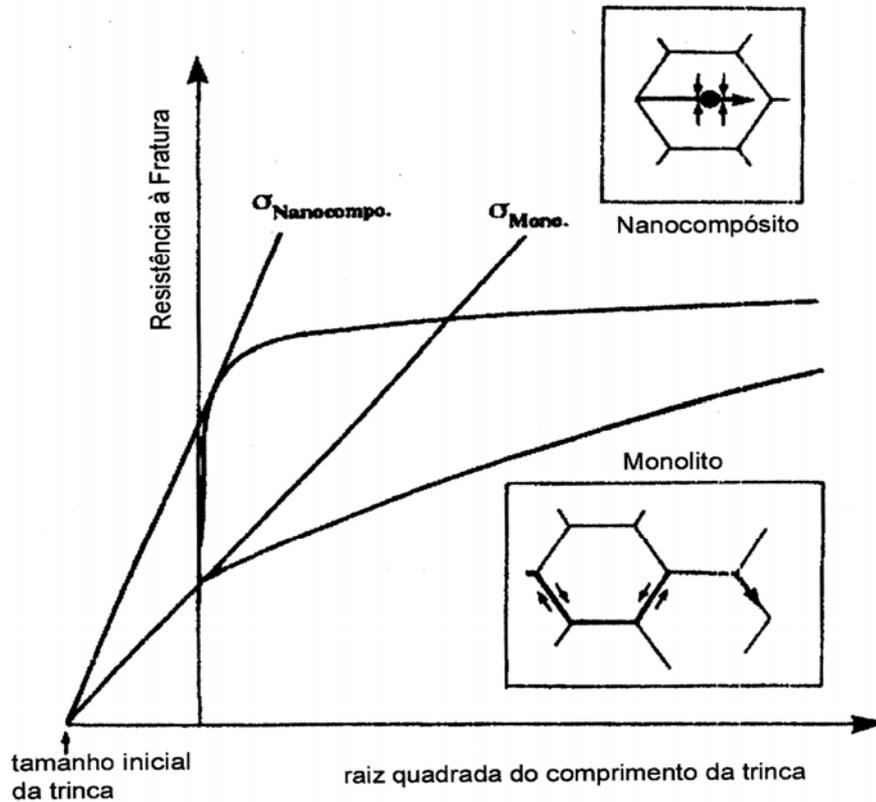


Figura 2.7 Curvas esquemáticas de resistência à fratura de nanocompósitos alumina-carbeto de silício e alumina monofásica policristalina [45].

As diferenças de mecanismos de propagação de trinca nestes dois materiais reforçam a afirmação de que a adição de nanopartículas de carbeto de silício causa um vasto aumento da resistência, mas um modesto aumento da tenacidade para trincas grandes. A redução em tenacidade, causada por tensões térmicas residuais formadas na matriz, diminui para distâncias menores entre as inclusões, ou seja, para tamanho de partículas menores em uma dada fração volumétrica. As nanopartículas intergranulares ligadas fortemente à matriz/interfaces, tendem a suprimir a propagação de uma trinca ao longo dos contornos de grãos, enquanto as tensões tangenciando essas nanopartículas, sempre que são maiores do que as tensões na região das

nanopartículas intergranulares induzem a trinca a sobrepassá-las levando à fratura frágil [24-27,45].

Portanto, o aumento da resistência mecânica pode ser explicado pela mudança do hábito de fratura. Os nanocompósitos geralmente apresentam trincas de hábito intragranular, enquanto a alumina monofásica apresenta trinca intergranular, como foi verificado no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3(5\% \text{ vol.})\text{SiC}$ [38]. Esta redução da tendência da fratura ocorrer no contorno de grão é causada pela deflexão da trinca pelas nanopartículas de SiC situadas nos grãos e sobre os contornos de grãos e as discordâncias existentes, sendo talvez o fator mais diretamente associado com o efeito benéfico de reforço à temperatura ambiente das propriedades mecânicas [24-27,37,38,45-50]

Foi mostrado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão que as inclusões podem atuar para defletir, parar, endurecer, ligar interfaces, coalescer e bifurcar as trincas – fenômeno que dissipa a energia de deformação da trinca, restringindo assim sua propagação [38]. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica da Al_2O_3 e do SiC podem introduzir uma tensão residual média na matriz devido a uma rede de subgrãos formados durante o resfriamento e este efeito combinado ao desvio da frente de tenacificação [49,51]. A relaxação desta tensão faz com que a resistência à fratura tenha uma melhoria adicional através de tratamentos térmicos.

Foi reportado [24-27,45] um aumento da resistência à flexão de 350 MPa da resistência original para mais de 1 GPa quando a matriz de alumina prensada à quente foi reforçada com 5% vol. de partículas de SiC com tamanho médio menor que $0,3 \mu\text{m}$. A tenacidade à fratura também aumentou de 3,5 para $4,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e aumento adicional da resistência para 1,5 GPa foi obtido através de tratamento térmico a $1300^\circ\text{C}/1\text{h}$ ao ar das amostras sinterizadas. Embora o tratamento térmico possa aumentar substancialmente a resistência, sob determinadas condições pode ocorrer uma leve diminuição. Esta anomalia do comportamento ainda não foi caracterizada totalmente devido ao grande número de variáveis envolvidas, tais como temperatura e atmosfera de tratamento, estado de tensão residual no material e tipo de defeito crítico. O valor de resistência à flexão para alumina reportada no Handbook de Materiais

Cerâmicos [52] é de 358 MPa na temperatura ambiente para amostras com densidade de 96% DT e tamanho de grãos de 2 à 20 μm . Para densidade de 99,5% DT e tamanho de grãos de 5 à 50 μm este valor aumenta para 379 MPa enquanto que para densidade de 99,9% DT e grãos de 1 à 6 μm a resistência à flexão é de 551 MPa.

O ganho potencial nos nanocompósitos, portanto, está relacionado à estrutura desses materiais, ou seja, a mudança do hábito de fratura resulta em trincas seguindo um padrão linear através do material, o que deve obstruir mais facilmente a propagação do que em trincas encontradas na alumina monofásica. Também é mais favorável energeticamente dissipar uma trinca que cruza um grão da matriz do que uma que atravessa ao longo dos contornos de grãos, devido à energia superficial da trinca ser totalmente disponível para conduzir o processo de dissipação. É possível tratar os nanocompósitos em temperaturas mais elevadas sem promover crescimento excessivo de grãos, o que pode ser inibido pela presença de inclusões. E por fim, a tensão de compressão residual na superfície causada pela usinagem ou retífica não é facilmente removida durante o tratamento devido ao aumento, em altas temperaturas, da resistência das inclusões. Esta tensão residual aumenta a resistência à fratura média do nanocompósito [53-59].

2.6.2 Usinabilidade, Comportamento Abrasivo e de Desgaste

A adição de SiC à matriz de alumina reduz muito o arrancamento de grãos durante o polimento. Esse arrancamento freqüentemente frustra as tentativas de polir alumina monofásica para se obter um acabamento livre de defeitos superficiais. Uma explicação racional para isto, é dada pelo deslocamento da superfície de fratura. Se a fratura ao longo do contorno de grão é reduzida, então os grãos da matriz estão mais propensos a serem gastos do que serem arrancados pela politriz. Outra hipótese sobre o arrancamento de grãos é a de que a morfologia do contorno de grão seja alterada pela adição de SiC, aumentando sua curvatura ou entrelaçando-os.

Esta morfologia facilita reter os grãos unidos uns aos outros, impedindo sua remoção [37,60].

As nanopartículas de SiC quando situadas nos contornos de grãos também pode resultar em um efeito benéfico. Estas nanopartículas podem atuar como um anteparo para os grãos da matriz. Para quaisquer condições de polimento dadas, os nanocompósitos exibem uma qualidade superior de superfície polida em relação à alumina monofásica. Este efeito também é claro nas superfícies dos nanocompósitos onde um maior grau de plasticidade é exibido, uma vez que o material não é muito removido pela eliminação grosseira dos grãos [37,60,61].

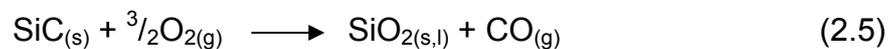
Reduzindo-se o arrancamento de grãos nas superfícies dos nanocompósitos, então a resistência ao desgaste deve aumentar. Investigações desta possibilidade começam a ser realizadas, contudo, estudos preliminares de desgaste erosivo a úmido em compósitos Al_2O_3 (5% vol.)SiC apresentaram uma redução da taxa de desgaste maior do que 50% em relação as aluminas com tamanho de grãos similares e podem chegar a até 400% nos nanocompósitos e várias são as razões que tornam isto possível. São elas a redução do tamanho de defeitos nos nanocompósitos, fortalecimento da interface alumina-SiC em relação a alumina-alumina e razão densidade/tamanho do avanço da clivagem em conseqüência da mudança do modo de fratura de intergranular na alumina para intragranular nos compósitos [37]. Entretanto a mudança da tenacidade à fratura dos nanocompósitos ainda é controversa. Através de testes empíricos de desgastes os nanocompósitos mostram-se superiores aos materiais monolíticos [25,37].

2.6.3 Propriedades a Altas Temperaturas

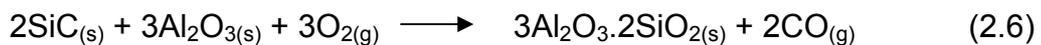
Foram reportadas melhorias das propriedades a altas temperaturas comparadas aos materiais monolíticos, aumentando notadamente a dureza, resistência mecânica e a resistência ao choque térmico [29,30,38,40,48,51,53,62-64]. Embora nenhum trabalho tenha atingido os

mesmos resultados do final da década de 80 do pioneiro Niihara [24-27,45] é razoável supor que a performance em alta temperatura pode ser aumentada em dois diferentes caminhos. O primeiro é a fluência por difusão envolvendo processos similares aos ativos durante o processo de sinterização, que são severamente impedidos pelas nanopartículas. O segundo é o efeito da dispersão das partículas de uma segunda fase no interior dos grãos da matriz, que impede o movimento de discordâncias, melhorando a dureza, resistência mecânica e resistência à fluência.

Um cuidado especial deve ser tomado com a oxidação do carbetto de silício, que não pode ser observada no difratograma de raios X se não houver formação de mulita na interface com a alumina, pois a sílica formada é amorfa além da porcentagem de carbetto adicionada estar no limite de detecção do equipamento, entretanto, a oxidação pode ser verificada por variação de massa. A reação global de oxidação do carbetto de silício, independente da forma (iônica ou molecular) na qual o oxigênio se difunde através dos produtos de reação, são representadas pelas seguintes equações [31,65]:



seguida da reação com a matriz de alumina formando mulita:



2.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO

Embora o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos seja, em diversos aspectos, superior ao de outros materiais, apresentam certas características negativas. Um dos fatores limitantes para o emprego mais amplo dos materiais cerâmicos é o seu comportamento frágil, responsável pelo processo de fratura catastrófica, aliado ao fato de apresentar uma elevada

dispersão dos valores de resistência mecânica, advindo das características intrínsecas do processo de produção dos corpos cerâmicos [66].

A natureza frágil dos materiais cerâmicos é resultante do tipo de ligação predominante em sua estrutura: uma combinação iônica-covalente que proporciona uma elevada resistência à ruptura em função da elevada força de coesão entre os átomos, tendo como consequência uma alta fragilidade pela falta de um sistema de escorregamento entre os mesmos, impedindo a ocorrência de uma deformação plástica e provocando o aparecimento de defeitos.

Dessa forma a resistência mecânica dos materiais cerâmicos não depende somente da composição química e estrutura de suas fases, mas também do arranjo das mesmas, ou seja, suas características microestruturais. A microestrutura pode ser descrita pelo número de tipos de fases, incluindo porosidade, distribuição de tamanho, forma, orientação e quantidade relativa das fases presentes. As características microestruturais são ainda fortemente dependentes do processamento, matérias-primas utilizadas, relações de equilíbrio, cinética de reação, etc.

A diferença observada entre a resistência à fratura dos corpos cerâmicos e a resistência coesiva teórica foi estudada por Griffith na década de 20. Ele propôs, que uma certa quantidade de trincas finas em um material frágil, produzem uma ampliação de tensões em regiões localizadas da trinca com grandeza suficientemente elevada, capaz de atingir o valor da tensão teórica e que uma trinca se propaga quando o decréscimo da energia elástica excede o aumento de energia superficial, associada à formação de novas superfícies [66].

Assim, a resistência mecânica ou a tensão de fratura dos materiais cerâmicos necessária para favorecer a propagação de uma trinca catastróficamente é regida pela Lei de Griffith, conforme descrito abaixo:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{(2E\gamma_0)^{\frac{1}{2}}}{(\pi c)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

onde:

- σ_f = tensão de fratura (MPa)
- γ_0 = energia de fratura (J/m^2)
- E = módulo elástico ou módulo de Young (MPa)
- c = tamanho crítico da trinca (m)
- Y = fator geométrico de forma da trinca, relacionado com o tamanho, a forma e a localização do defeito

Baseado nesta equação, pode-se dizer que a resistência mecânica dos materiais cerâmicos é controlada principalmente por dois fatores: tamanho crítico de trinca ou defeito (característico da microestrutura do material) e pela energia de fratura. Esta segunda é um indicativo da quantidade de energia consumida durante o processo de fratura, sendo também um indicativo da resistência do material ao início da propagação da trinca (propriedade intrínseca do material isento de defeitos). Outro fator que deve ser considerado na equação 2.7 é o defeito das dimensões do corpo, posição e formato do defeito crítico presente, que influencia diretamente no campo de tensão gerado na ponta da trinca. Este defeito é considerado através de um fator de forma, denominado por Y .

Alguns parâmetros intrínsecos tais como poros e a presença de inclusões indesejáveis tem sido constantemente analisados, sendo em alguns casos, evidente a redução das propriedades mecânicas do material [67]:

- Forma do poro: poros com geometria esférica proporcionam uma menor concentração de tensões que poros de formato pontiagudos;
- Forma e tamanho das inclusões indesejáveis, advindas de contaminações durante o processamento;
- Diferenças existentes entre o módulo elástico e o coeficiente de expansão térmica entre as inclusões e a matriz: o coeficiente de expansão térmica pode provocar o surgimento de trincas durante o resfriamento e diferentes módulos elásticos podem provocar o aparecimento de trincas quando uma tensão externa for aplicada. O maior decréscimo da resistência ocorre quando as inclusões possuem um baixo coeficiente de expansão

térmica e baixo módulo elástico, comparativamente à matriz, uma vez que os tamanhos das trincas geradas passa a ser superior ao tamanho das inclusões visíveis. Inclusões com alto coeficiente de expansão térmica e alto módulo elástico, provocam um menor efeito sobre a resistência do material, por favorecer, preferencialmente, o aparecimento de trincas circunferenciais e não radiais.

A equação de Griffith pode ainda ser representada em função da tenacidade à fratura do material:

$$\sigma_f = \frac{1K_{Ic}}{Y(\pi c)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.8)$$

onde: $K_{Ic} = 2E\gamma_0 =$ tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). É uma propriedade intrínseca do material, sendo fortemente dependente da microestrutura do mesmo.

Até recentemente considerava-se que devido a ausência de deformação plástica, o valor da tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos aproximava-se de sua energia superficial. Entretanto, estudos tem mostrado que a tenacidade à fratura pode ser modificada através de mecanismos de interação entre o campo de tensões localizado à frente da trinca com a microestrutura do material. Assim, tanto a equação de Griffith, bem como a tenacidade à fratura do material pode ser reescrita como:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{(2E\gamma_{eff})^{\frac{1}{2}}}{(\pi c)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

onde: $\gamma_{eff} =$ energia efetiva de fratura $= \gamma_0 + \gamma_p$. Este parâmetro considera a energia de fratura referente à quebra das ligações químicas (γ_0) e o percentual de energia de fratura referente à deformação plástica do material (γ_p), advindo dos diversos mecanismos de tenacificação.

Com isso, uma forma de melhorar as características mecânicas dos materiais cerâmicos é através de modificação de sua microestrutura, por meio de adição de uma segunda ou terceira fase, capazes de modificar ou alterar o processo de fratura dos materiais. Dentre tais mecanismos, podemos citar como um dos mais promissores, as inclusões de nanocompósitos cerâmicos, que com base nesses estudos de nanocompósitos, estamos desenvolvendo nosso trabalho.

2.7.1 Determinação da Tensão de Ruptura

A tensão de ruptura é determinada através de um ensaio de flexão transversal, onde um corpo de prova na forma de uma barra, com seção reta circular ou retangular, é flexionado até a sua fratura, utilizando uma técnica de carregamento em três ou quatro pontos, conforme Norma ASTM C1161. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior encontra-se em tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção reta.

Para uma seção reta retangular, a tensão de ruptura (σ) de um corpo submetido a um ensaio de flexão em três pontos, pode ser obtida através da equação abaixo:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P\lambda}{bh^2} \quad (2.10)$$

onde:

- P = carga aplicada
- ℓ = distância entre os apoios inferiores
- b = largura do corpo de prova
- h = altura do corpo de prova

A tensão de tração máxima existe na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga. Esta tensão decresce linearmente ao longo do comprimento e da espessura do corpo, atingindo um valor igual a zero na região logo abaixo aos pontos de apoio do corpo de prova (Figura 2.8). Uma vez que os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos equivalem a aproximadamente um décimo das suas resistências à compressão, e uma vez que a fratura ocorre na face do corpo de prova que está sendo submetida a tração, o ensaio de flexão é um substituto razoável para o ensaio de tração [67].

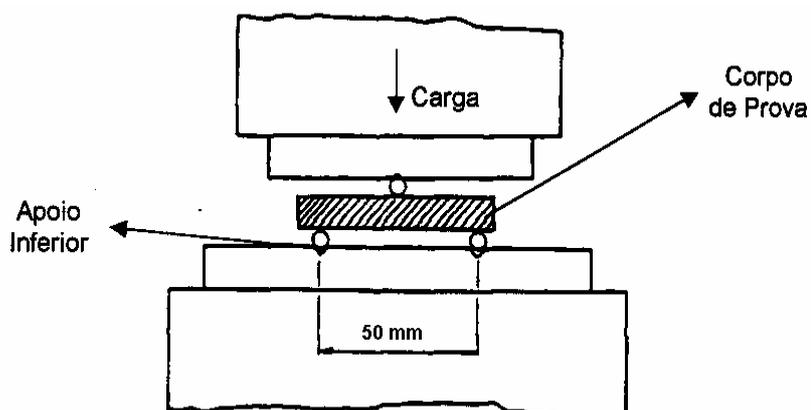


Figura 2.8 Desenho esquemático do dispositivo para determinação da resistência mecânica à flexão à três pontos [68].

2.8 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O termo choque térmico refere-se à tensão térmica gerada em um determinado material como resultado da diferença na taxa de resfriamento e na contração térmica entre a superfície e seu interior. De forma geral as medidas de choque térmico foram idealizadas para estudar o comportamento de cerâmicas estruturais sujeitas a alterações térmicas, podendo-se assim definir, em termos das propriedades físicas do material e das características do meio, o gradiente de temperatura ou o fluxo de calor máximo no qual o material pode

ser submetido sem a ocorrência de uma fratura catastrófica do corpo, o choque térmico pode ser prevenido pela alteração das condições externas, de modo tal que as taxas de resfriamento e de aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados. A modificação das características térmicas e/ou mecânicas pode também melhorar a resistência ao choque térmico de um material. Dentre esses parâmetros, o coeficiente de expansão térmica é provavelmente o mais facilmente modificado e controlado. A resistência ao choque térmico é proporcional à resistência à fratura e à condutividade térmica, além de ser inversamente proporcional tanto ao módulo de elasticidade como ao coeficiente de expansão térmica [67].

Atualmente a resistência à tensão térmica de cerâmicas frágeis pode ser determinada principalmente por duas situações distintas: resistência ao início de propagação de trincas ou resistência ao dano por choque térmico [69]. A resistência ao início de propagação de trincas baseia-se na teoria termoelástica, onde as propriedades dos materiais são selecionadas para evitar o início da fratura por tensão térmica. A resistência ao dano por choque térmico, por sua vez, considera o aumento da propagação da trinca como resultado de uma mudança física no comportamento do material, relacionando-se ao critério de energia elástica armazenada e dependente da quantidade de trincas existentes no material que irão absorver a energia, transformando-se em energia de superfície e ocasionando a fratura.

Estes equacionamentos podem ser utilizados com a finalidade de estimar o desempenho e a durabilidade de um determinado material ou mesmo viabilizar comparações entre diferentes materiais, auxiliando no desenvolvimento de cerâmicas com propriedades específicas.

O comportamento dos materiais frágeis é avaliado através da resistência a nucleação de defeitos, onde a fratura ocorre quando a tensão gerada pelo choque térmico no resfriamento, for superior à tensão de fratura definida por Griffith. Assim, a equação 2.9 define o parâmetro R' , corresponde à resistência ao início de propagação de trinca de um corpo, quando submetido a um gradiente de temperatura [69].

$$R' = \Delta T_c = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \alpha} \quad (2.11)$$

onde: σ_f = tensão de fratura
 ν = módulo de Poisson
 α = coeficiente de expansão térmica linear
 E = módulo elástico

Igualando-se a equação 2.11 com a equação de Griffith, tem-se o parâmetro R' representado em função da tenacidade à fratura do material (K_{IC}).

$$R' = \Delta T_c = \frac{K_{IC} (1 - \nu)}{E \alpha (\pi c)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.12)$$

onde: c = tamanho de trinca

Através da equação 2.12 pode-se dizer que a otimização do comportamento de materiais frágeis quanto ao início de propagação de trincas pode ser obtido pela maximização de R' , sendo viabilizada através de altos valores de tenacidade à fratura, baixos valores do coeficiente de expansão térmica linear e menor tamanho de defeito.

A resistência ao dano por choque térmico, entretanto, passa a ser de interesse para a caracterização de materiais que apresentam microestrutura grosseira, considerando-se a existência de defeitos intrínsecos resultantes das propriedades das matérias-primas utilizadas e do processamento empregado. A resistência ao dano por choque térmico é caracterizada pelo parâmetro R'''' , sendo definido como uma relação entre a energia efetiva de fratura (γ_{eff}) e a energia elástica armazenada [69-70].

$$R'''' = \frac{\gamma_{eff} E}{\sigma_f^2 (1-\nu)} \quad (2.13)$$

Observando-se as equações 2.11 e 2.13, observa-se que a tensão de fratura atua de forma diferenciada para cada um dos parâmetros R' e R'''' , ou seja, aumentando σ_f , tem-se um aumento de R' e uma diminuição de R'''' . Assim, dependentemente do material, deve-se optar por um ou outro parâmetro em virtude dessa característica.

A principal técnica utilizada para obtenção da resistência ao choque térmico de materiais cerâmicos é através do resfriamento em água a temperatura ambiente, sendo o material previamente aquecido a uma determinada temperatura. Devido a alta tensão térmica ocorrida na superfície externa do corpo, uma vez que o gradiente térmico é mais severo nesta região, a superfície externa é a mais susceptível para a ocorrência de defeitos. Sendo assim, através da realização de ensaios de resistência à flexão, ensaios considerados sensíveis aos defeitos superficiais, pode-se detectar, com uma certa precisão, a propagação de defeitos, devido à variações bruscas de temperatura [71].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação pode ser dividida basicamente em três etapas. A primeira etapa ou preliminar, consistiu em definir a quantidade de SiC a ser adicionada à formulação padrão para rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita, através da adição de diferentes porcentagens que variaram entre 5 e 15% em volume de SiC. Nesta primeira etapa, os corpos de prova foram preparados pelo processo de prensagem e sinterizados nas mesmas condições da produção industrial, para avaliação de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, resistência mecânica à flexão e expansão térmica linear. Através da avaliação desses resultados, foi definido qual a porcentagem de SiC a ser usada na produção em escala industrial, que foi definida como a segunda etapa deste trabalho. Nesta etapa foi utilizado o processo de extrusão, produzindo rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita/SiC, que são utilizados em fornos contínuos para queima de pisos e revestimentos com a finalidade de transportar as peças cerâmicas durante seu processo de sinterização. Após a sinterização dos rolos durante a segunda etapa, os mesmos foram submetidos à avaliação microestrutural, avaliação da resistência mecânica e resistência à fluência, todos estes ensaios comparativos com os rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita. E finalmente a terceira etapa deste projeto consistiu na avaliação da resistência ao choque térmico dos rolos cerâmicos, através de avaliação da tensão de ruptura residual após choque térmico em água e também através de realização de testes em campo comparativos, onde pode se observar o desempenho do material em questão.

3.2 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram os seguintes pós comerciais:

- Alumina Calcificada APC-G, produzida pela Alcoa Alumínio S.A.;
- Argila Seca Moída, produzida pela Ceratera
- Caulim Branco Lavado, produzido pela Pegnor Pegmatitos do Nordeste Mineração Ltda.;
- Mulita Eletrofundida Branca, produzida pela Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda.;
- Óxido de Alumínio Eletrofundido Branco, produzido pela Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda.
- Carbetto de Silício Cristal Preto, produzido pela Saint Gobain Materiais Cerâmicos Ltda.;

As análises químicas desses materiais, fornecidas pelo fabricante estão mostradas na Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1 – Análises químicas das matérias-primas utilizadas:

(%)	APC-G	Argila	Caulim	Mulita	Al ₂ O ₃	SiC
Al ₂ O ₃	99,6	40,8	38,8	73,0	99,3	-
SiO ₂	0,02	54,3	46,2	26,3	0,06	-
TiO ₂	-	2,10	0,03	0,02	-	-
Fe ₂ O ₃	0,03	1,90	0,22	0,06	0,09	0,50
K ₂ O	-	traços	0,11	0,01	0,03	-
Na ₂ O	-	traços	0,10	0,47	0,45	-
MgO	-	0,30	0,09	0,08	0,03	-
CaO	-	0,50	0,01	0,06	0,06	-
SiC	-	-	-	-	-	96,5
P.F.	-	13,0	14,3	-	-	-

3.3 MÉTODOS

O fluxograma da Figura 3.1 ilustra as rotas de processamento seguidas neste trabalho. Na primeira etapa, preparou-se corpos-de-prova por processo de prensagem, com objetivo de definir a quantidade de SiC a ser adicionada na formulação dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita. Na segunda etapa, após a definição da porcentagem de SiC a ser utilizada, foram produzidos rolos cerâmicos por processo de extrusão, adicionados com SiC, e finalmente na terceira etapa do trabalho, os rolos cerâmicos foram avaliados quanto a resistência ao choque térmico e então enviados para testes em campo nos fornos contínuos das indústrias de piso e revestimento e também de porcelanato.

Tendo como objetivo o estudo do efeito da adição de SiC na formulação de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita, foram utilizados como materiais de partida, os pós comerciais citados anteriormente, utilizados pela empresa Refratários Paulista Indústria e Comércio Ltda.

Na primeira parte desse projeto, os procedimentos adotados para preparação dos corpos de prova, consistiram na mistura, prensagem, secagem e sinterização. Para as misturas das composições que foram adicionados com 5, 7, 10, 12 e 15% de SiC em substituição ao óxido de alumínio eletrofundido branco. Foi utilizado um misturador do tipo planetário, afim de garantir uma melhor homogeneização das amostras. Primeiramente misturou-se à seco por um período de 10 minutos, e posteriormente adicionou-se água e misturou-se à úmido por um período de mais 10 minutos, totalizando um tempo de mistura igual à 20 minutos. Após desaglomeração, as amostras foram prensadas em prensa hidráulica de quatro colunas (guias) com capacidade máxima de 15 toneladas no pistão principal ($\varnothing=62\text{mm}$), utilizando um molde para produção de corpos de prova com dimensões de 100x50x10 mm, através da aplicação de 500 Kg/cm².

Os corpos de prova prensados foram secos em estufa de secagem à temperatura de 110°C durante 12 horas, depois de secos os corpos de prova foram pesados e medidos para posterior cálculos de retração de queima e

perda ao fogo. Após esses procedimentos os corpos de prova foram levados à sinterização em forno industrial, com temperatura de queima de 1450°C e um patamar de 5 horas em atmosfera oxidante (ao ar).

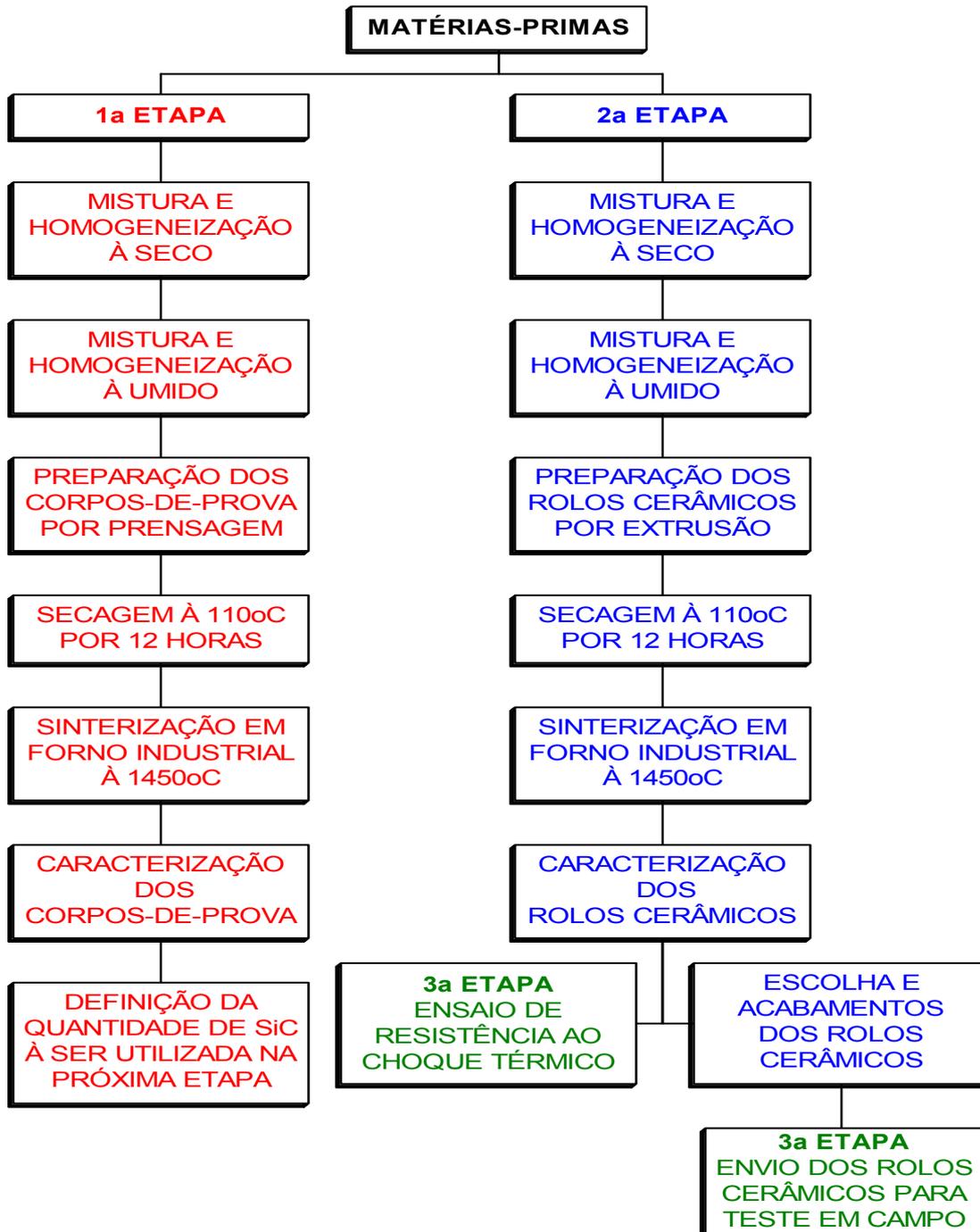


Figura 3.1 Fluxograma do processo produtivo

Após a sinterização, os corpos de prova foram novamente medidos e pesados e submetidos a água fervente durante 2 horas para serem caracterizados quanto à absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. Foi também determinada sua resistência mecânica à flexão e sua expansão térmica, e então definido qual a porcentagem de SiC a ser adicionada à formulação padrão de rolo cerâmico para o prosseguimento do estudo em questão.

Na segunda parte deste estudo, após a definição da quantidade de SiC que foi adicionada na formulação padrão de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita, foram preparados 400 Kg de massa adicionada de 7% de SiC em um misturador tipo planetário da marca Eirich, onde misturou-se a composição primeiramente à seco durante 20 minutos e depois à úmido durante 10 minutos, para garantir uma perfeita homogeneização da massa. Essa massa ficou em repouso por um período de 48 horas antes do processamento. Foram preparados rolos cerâmicos utilizando uma extrusora da marca Larker, produzindo rolos com diâmetro externo de 50, 45 e 42mm, todos com comprimento de 4400mm, que posteriormente foram secos em secador industrial durante 12 horas à uma temperatura de 110°C e então submetidos a sinterização em um forno industrial à uma temperatura de 1450°C com um patamar de 5 horas. Após a sinterização os rolos cerâmicos foram avaliados quanto à absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, resistência mecânica à flexão, expansão térmica linear, análise química quantitativa, tamanho médio dos poros, análise mineralógica através da difração de raios X, resistência à fluência e também avaliação microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura.

Na terceira e última etapa deste estudo os rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita/SiC foram submetidos à testes comparativos com os rolos de Al_2O_3 /mulita. Primeiramente foi avaliada a resistência ao choque térmico, através da determinação da tensão de ruptura residual após resfriamento em água. Os rolos cerâmicos também foram submetidos às condições de trabalho em forno industrial para queima de pisos e revestimentos à temperatura de 1200°C por um período de 60 dias, quando foram retirados e avaliados

comparativamente quanto ao nível de contaminações aderidas às suas paredes, quanto ao choque térmico e analisados através de microscopia eletrônica de varredura.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente

Estas propriedades foram determinadas através do método experimental que utiliza o conceito de imersão (Método de Arquimedes). A imersão foi realizada em água fervente por um período de 2 horas e as pesagens foram efetuadas em balança semi-analítica marca Sartorius com resolução de 0,1g. Os resultados foram obtidos medindo-se os valores de:

- Peso seco: peso do material após a sinterização;
- Peso úmido: peso do material após ter sido submerso em água fervente por 2 horas;
- Peso imerso: peso do material submerso em água e suspenso por um fio ligado ao braço da balança. Equivale ao peso de água correspondente ao volume de água deslocado;

Estes valores permitiram calcular a densidade aparente através da razão entre a porosidade aparente e absorção de água, calculadas através das seguintes equações:

$$AA = \frac{Pu - Ps}{Ps} \quad (3.1)$$

$$PA = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (3.2)$$

$$MEA = \frac{Ps}{Pu - Pi} \quad (3.3)$$

onde: P_u = peso do corpo de prova úmido (g)
 P_s = peso do corpo de prova seco (g)
 P_i = peso do corpo de prova imerso (g)
 PA = porosidade aparente (%)
 AA = absorção de água (%)
 MEA = massa específica aparente (g/cm^3)

Vale ressaltar que a porosidade aparente é a razão entre o volume de poros abertos (vazios permeáveis) e o volume total (soma de volume dos poros abertos e fechados).

3.4.2 Resistência Mecânica à Flexão

As propriedades mecânicas a frio foram avaliadas em uma máquina universal de ensaios Netzsch, usando quatro amostras em forma de barras com dimensões aproximadas de 60x10x5mm, retirados dos corpos de prova prensados em também dos rolos cerâmicos, para obtenção do ensaio de flexão à três pontos, conforme demonstrado na Figura 2.7 no item 2.8.1.

O cálculo de tensão de ruptura (σ) ou resistência mecânica à flexão das composições estudadas foi obtido através da expressão abaixo:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P\lambda}{bh^2} \quad (3.4)$$

onde: σ = tensão de ruptura à flexão (Kgf/cm^2)
 P = carga atingida no momento da ruptura (Kgf)
 ℓ = distância entre os apoios (cm) equivalente à 50mm
 b = largura do corpo de prova (cm)
 h = altura do corpo de prova (cm)

3.4.3 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

Os ensaios para determinação da expansão térmica linear foram realizados em um equipamento BP Engenharia, modelo RB-3000-20, utilizando corpos de prova que foram cortados nas dimensões 7x7x50mm, tendo suas extremidades retificadas.

O coeficiente de expansão térmica linear foi obtido após a sinterização das amostras, em faixa de temperatura entre 200 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O coeficiente de expansão térmica linear foi calculado pela inclinação da reta obtida para a faixa de temperatura avaliada.

A expansão térmica dos materiais é reportada em termos do coeficiente de expansão térmica linear (α):

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (3.5)$$

onde: α = coeficiente de expansão térmica linear
 L_0 = comprimento da amostra à temperatura ambiente
 ΔL = variação do comprimento em função do aumento de temperatura
 ΔT = faixa de temperatura analisada

Quanto menor o coeficiente de expansão térmica linear, menor será sua variação dimensional quando submetido ao aquecimento/resfriamento, e isso confere uma melhor resistência ao início de propagação de trinca por choque térmico quando o material é sujeito a variações bruscas de temperatura. Cabe, ressaltar, no entanto, que α não só é influenciado pela estrutura cristalina do material, mas também por características físicas como a porosidade do corpo.

A amplitude de vibração atômica dentro de uma estrutura aumenta com o aumento da temperatura. Para estruturas de empacotamento fechado

tais como nos metais e sólidos iônicos, a amplitude de cada átomo acumulado é capaz de levar o componente a um elevado nível de expansão.

Para cerâmicas covalentes a amplitude de algum átomo individual pode ser absorvida pelos espaços vazios dentro da estrutura. Isto resulta em um nível de expansão menor do que para outros componentes.

3.4.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o principal objetivo de identificação de fases cristalinas secundárias formadas pela adição de SiC na sinterização dos rolos cerâmicos. O método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois este consiste em se incidir um feixe de raios X de comprimento de onda λ sobre a superfície plana de uma amostra, variando-se o ângulo de incidência (θ). Feixes difratados ocorrem em ângulos específicos de difração (2θ) com intensidades características. Fazendo uso da Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) pode-se transformar os 2θ medidos nas respectivas distâncias interplanares (d). Tais distâncias dependem da célula unitária do material analisado e as intensidades dependem das posições dos átomos na célula unitária, podendo-se assim, identificar a estrutura cristalina da amostra.

As análises de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, utilizando amostras de rolos cerâmicos produzidos pelo processo de extrusão durante a segunda etapa deste estudo.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura, os elétrons são acelerados, na coluna do equipamento, através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 à 30 kV. Estas lentes obrigam o feixe de elétrons, bastante colimado (5 à 10nm de diâmetro), a atingir a superfície da amostra. A corrente que passa pela bobina de varredura (de seção quadrada

similar a uma tela de televisão), sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada [71].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada a fim de avaliar a porosidade residual, tamanho de grão após a sinterização, identificação de fases existentes e sua distribuição na microestrutura. Para esta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Carl Zeiss, modelo DSM 940-A. As análises foram efetuadas em amostras dos rolos cerâmicos obtidos durante a segunda etapa deste projeto e também em amostras dos rolos após um determinado período de uso, para avaliação de sua microestrutura.

3.4.6 Resistência ao Choque Térmico

Para determinação da resistência ao choque térmico comparativo nos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/SiC obtidos pelo processo de extrusão, foi utilizada a técnica de resfriamento em água à temperatura ambiente. Os corpos de prova foram submetidos a um aquecimento prévio em uma mufla elétrica, sendo mantido à temperatura selecionada por um período de 60 minutos para estabilização da mesma por todo o material. O aquecimento foi realizado às temperaturas intermediárias e crescentes para promover uma variação de temperatura (ΔT) de 0 (temperatura ambiente), 300°C, 600°C, 900°C e 1200°C.

Após a realização do choque térmico, as amostras foram secas em estufa de secagem à 110°C por 12 horas e, posteriormente foram avaliadas a tensão de ruptura residual de cada corpo de prova, através da resistência mecânica à flexão em três pontos, conforme procedimento citado no item 3.4.2.

3.4.7 Resistência à Fluência

A fluência pode ser definida como sendo a deformação permanente e dependente do tempo de materiais, quando estes são submetidos a uma carga ou tensão constante. A fluência é em geral um fenômeno indesejável e, com frequência, é o fator de limitação na vida útil de uma peça. Frequentemente, os materiais cerâmicos experimentam deformação por fluência como resultado da exposição a tensões (geralmente compressivas) a altas temperaturas. Ensaios compressivos de fluência a altas temperaturas são conduzidos em materiais cerâmicos com o objetivo de determinar a deformação por fluência como uma função da temperatura e do nível de tensão.

Ainda, uma vez que os rolos cerâmicos são utilizados em temperaturas elevadas e sob a aplicação de cargas, as características de fluência são extremamente importantes para esse tipo de material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos para as diversas composições estudadas, visto que o projeto visou estudar o efeito da adição de SiC na formulação padrão de rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita. Partimos inicialmente da adição de diferentes quantidades de SiC na composição, para a preparação de corpos de prova prensados, afim de definir a quantidade que seria usada para a continuidade do trabalho. Após a definição da quantidade de SiC a ser adicionada na composição dos rolos cerâmicos, partimos para a segunda etapa do trabalho, que consistiu na produção dos rolos cerâmicos por processo de extrusão. Esses rolos adicionados de SiC, foram caracterizados e comparados com os rolos de Al_2O_3 /mulita, e finalmente na terceira e última etapa do projeto, os rolos cerâmicos foram submetidos a testes em campo e avaliação de resistência ao choque térmico, propriedade esta de extrema importância para utilização destas peças e que buscamos sua melhoria.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA POR PENSAGEM

Para o desenvolvimento da primeira etapa deste projeto, foram preparados corpos de prova prensados com adição de 5, 7, 10, 12 e 15% de SiC comercial em substituição ao Óxido de Alumínio Eletrofundido na formulação padrão dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita, a Figura 4.1 ilustra os corpos de prova obtidos por prensagem e sinterizados à 1450°C por 5 horas de patamar.

Esta etapa do trabalho teve como principal objetivo definir dentre as 5 composições preparadas, qual a mais promissora e por conseguinte que seria adicionada à formulação padrão dos rolos cerâmicos, com o objetivo de melhoria geral nas propriedades, afim de garantir uma maior aplicabilidade industrial ao produto final.

Os corpos de prova sinterizados foram submetidos a ensaios para determinação de absorção de água, porosidade e densidade aparente, resistência mecânica à flexão e determinação do coeficiente de expansão térmica linear.

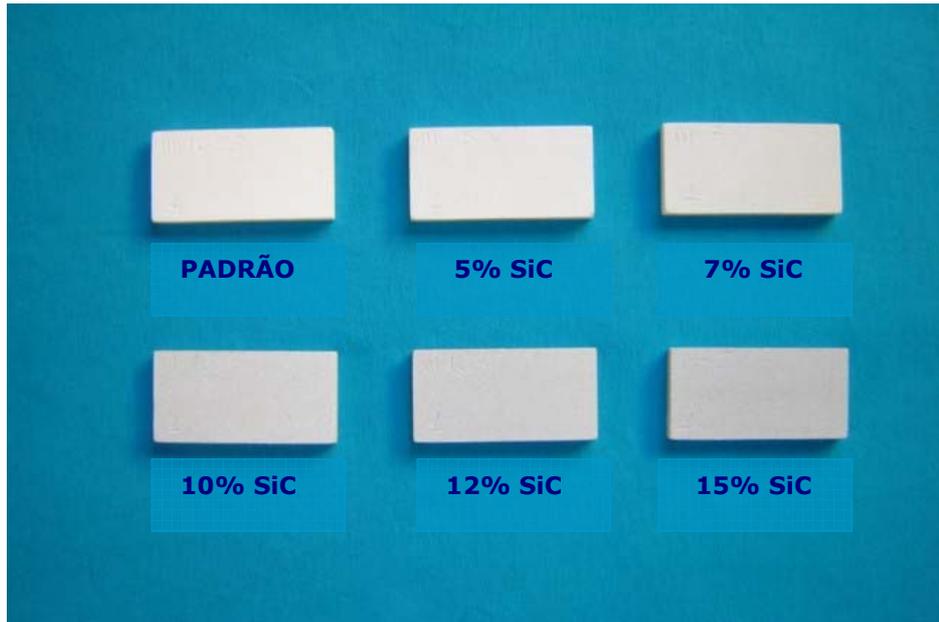


Figura 4.1 Corpos de prova obtidos por prensagem

4.1.1 Medidas de Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente

Os resultados da caracterização física dos corpos de prova obtidos por prensagem das composições adicionadas de SiC são apresentados na Tabela 4.1. Esses resultados foram obtidos através do método experimental que utiliza o conceito da imersão (Método de Arquimedes), e correspondem à média de três medidas.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos para os corpos de prova prensados através do Método de Arquimedes

Rolos Cerâmicos	Absorção de Água %	Porosidade Aparente %	Densidade Aparente g/cm^3
Al₂O₃/mulita	11,7 ± 0,1	28,1 ± 0,1	2,41 ± 0,01
Al₂O₃/mulita/5% SiC	9,2 ± 0,1	22,6 ± 0,2	2,46 ± 0,01
Al₂O₃/mulita/7% SiC	8,9 ± 0,2	21,7 ± 0,2	2,45 ± 0,02
Al₂O₃/mulita/10% SiC	8,6 ± 0,1	21,1 ± 0,2	2,46± 0,01
Al₂O₃/mulita/12% SiC	8,5 ± 0,1	20,8 ± 0,3	2,45 ± 0,01
Al₂O₃/mulita/15% SiC	8,6 ± 0,1	20,9 ± 0,2	2,44 ± 0,01

Analisando os resultados apresentados, verificamos que ocorre uma diminuição da porosidade à medida que se aumenta a porcentagem de SiC adicionada, indicando assim uma maior densificação nas amostras estudadas. Mediante os resultados apresentados, observamos que com a adição de 5% de SiC já ocorre um ganho em porosidade da ordem de 20%, alcançando um patamar de 26% em ganho para a composição com adição de 12% de SiC.

Diante dos resultados apresentados para absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente, pode-se concluir que houve ganhos expressivos com a adição de SiC na formulação padrão dos rolos cerâmicos de Al₂O₃/mulita. Observamos também que esses ganhos variaram na ordem de 20 à 26%, sempre crescendo à medida em que se aumenta a porcentagem de SiC adicionada. Observamos também que a variação nas propriedades das amostras adicionadas de SiC não foram tão acentuadas entre elas, tanto quanto a variação apresentada entre a amostra padrão do rolo Al₂O₃/mulita e as adicionadas de SiC.

4.1.2 Resistência Mecânica à Flexão

Os resultados de resistência mecânica à flexão em três pontos, medida nos corpos de prova preparados por processo de prensagem estão apresentados na Tabela 4.2, foram utilizados para ensaio, quatro amostras de cada corpo de prova.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos para resistência à flexão nos corpos de prova prensados

	Al ₂ O ₃ /mulita	Al ₂ O ₃ /mulita + 5% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 7% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 10% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 12% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita +15% SiC
Resistência Mecânica (MPa)	255 ±22	322 ±26	340 ±23	355 ±23	393 ±12	359 ±14

Avaliando os resultados obtidos para os corpos de prova processados por prensagem, observamos novamente um ganho em propriedades mecânicas nas amostras adicionadas de SiC, esse ganho em resistência mecânica pode ser explicado pela mudança do hábito de fratura, já que a alumina monofásica apresenta trinca intergranular e os nanocompósitos geralmente apresentam trincas de hábito intragranular. Esta redução da tendência da fratura ocorrer no contorno de grão é causada pela deflexão da trinca pelas partículas de SiC situadas nos grãos e sobre os contornos de grãos e as discordâncias existentes, sendo talvez o fator mais diretamente associado com o efeito benéfico de reforço à temperatura ambiente das propriedades mecânicas [24-27,37,38,45-50]. À medida que se aumenta a quantidade de SiC na formulação padrão, ocorre também um aumento na resistência à flexão para as amostras avaliadas. Esse ganho em resistência mecânica variou de 26% para a amostra adicionada de 5% de SiC, atingindo um máximo de 54% para a amostra adicionada de 12% de SiC. Um fato interessante ocorreu com a amostra adicionada de 15% de SiC, em que houve

um decréscimo no valor da resistência mecânica, mantendo o mesmo patamar para amostra adicionada de 10% de SiC.

4.1.3 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

Os resultados do coeficiente de expansão térmica linear à 1000°C, obtidos para as amostras estudadas encontram-se indicados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos para expansão térmica nos corpos de prova prensados

	Al ₂ O ₃ /mulita	Al ₂ O ₃ /mulita + 5% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 7% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 10% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita + 12% SiC	Al ₂ O ₃ /mulita +15% SiC
Expansão Térmica ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	6,20	6,07	5,87	6,29	6,10	6,54

Na Figura 4.2 encontram-se plotadas as curvas de dilatação térmica para o aquecimento obtidas para cada amostra estudada. Como demonstrado na Tabela 4.3, a amostra adicionada de 7% de SiC apresenta um menor coeficiente de expansão térmica, que está representada no gráfico, pela curva de cor preta, sendo que a curva vermelha representa a amostra padrão, e as outras quatro curvas em tons verdes e azuis representam as outras amostras estudadas.

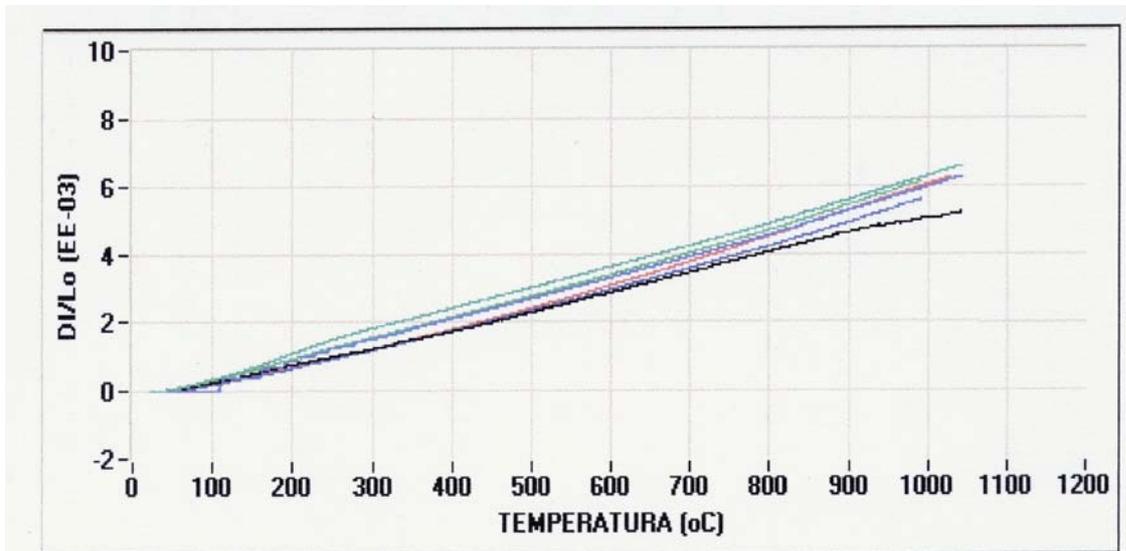


Figura 4.2 Curvas de expansão térmica linear obtidas para os corpos de prova prensados das amostras estudadas

Pode-se observar uma proximidade dos valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica linear para as seis amostras estudadas, sendo cinco adicionadas de SiC e a amostra padrão de Al_2O_3 /mulita. Não foi constatado uma diferença significativa em função do teor de SiC adicionado, nem mesmo foi observado uma tendência de crescimento ou diminuição da expansão térmica com os percentuais crescentes de SiC na composição. Observou-se contudo que a amostra adicionada de 7% de SiC, apresentou-se com o menor valor do coeficiente de expansão térmica linear comparativamente às demais composições estudadas.

Diante dos resultados apresentados nesta primeira etapa, onde foram caracterizados os corpos de prova processados por prensagem das amostras padrão de rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita e as amostras adicionadas de SiC, decidimos por continuar com o projeto, escolhendo como amostra promissora aquela adicionada com 7% de SiC, visto que, com esta quantidade adicionada, conseguimos obter bons resultados em propriedades mecânicas quando comparada à amostra padrão de Al_2O_3 /mulita, propriedades estas que não apresentaram grandes diferenças nos resultados quando se aumentou a

quantidade de SiC adicionado nas amostras estudadas. Dentre esses resultados podemos citar o aumento na resistência mecânica e diminuição na porosidade aparente com conseqüente aumento na densidade aparente e também uma pequena diminuição no coeficiente de expansão térmica linear, fator este muito importante para a resistência ao choque térmico, característica essa que buscamos melhorar com esse estudo. Foi considerado também a relação custo/benefício já que a próxima etapa do projeto consistiu na produção em escala industrial dos rolos cerâmicos, e uma adição em maior quantidade do SiC ocasionaria em um aumento do custo final do rolo cerâmico e uma maior dificuldade no processo de produção, visto a dificuldade em se trabalhar com SiC em sistemas convencionais de produção, inviabilizando economicamente desta maneira o projeto.

4.2 PREPARAÇÃO DOS ROLOS CERÂMICOS EXTRUDADOS

Nesta etapa do projeto, após a definição de qual amostra estudada anteriormente seria a mais promissora, foram preparados rolos cerâmicos adicionados de 7% de SiC em escala industrial, através do processo de extrusão, utilizando uma extrusora industrial da marca Larker, conforme processo ilustrado na Figura 4.3. Esses rolos após extrusão foram sinterizados à 1450°C por 5 horas de patamar em forno industrial da marca Wistra, conforme ilustra a Figura 4.4, e então após sinterização, foram caracterizados quanto à absorção de água, porosidade e densidade aparente, resistência mecânica à flexão, expansão térmica, análise química quantitativa, porosimetria de mercúrio, difração de raios X, resistência à fluência e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados obtidos foram comparados com resultados obtidos para o rolo cerâmico padrão de Al₂O₃/mulita.



Figura 4.3 Processo de extrusão dos rolos cerâmicos em extrusora Larker



Figura 4.4 Processo de enforna dos rolos cerâmicos em Forno Wistra

4.2.1 Medidas de Absorção de Água, Porosidade e Densidade Aparente

Os resultados da caracterização física dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC, preparados por processo de extrusão, estão apresentados na Tabela 4.4, esses resultados foram obtidos através do método experimental que utiliza o conceito de imersão (Método de Arquimedes), e correspondem à média de quatro medidas.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos para os rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão através do Método de Arquimedes

	Rolo Al_2O_3 /mulita	Rolo com 7% de SiC
Absorção de Água (%)	10,7 ± 0,3	8,0 ± 0,3
Porosidade Aparente (%)	26,4 ± 0,7	19,6 ± 0,9
Densidade Aparente (g/cm^3)	2,45 ± 0,02	2,47 ± 0,02

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.4, verificamos que realmente ocorre uma diminuição na porosidade aparente do rolo adicionado de SiC, assim como já havia apresentado nos corpos de prova prensados durante a primeira etapa deste projeto. Diante deste resultado pode-se concluir que houve ganhos expressivos na densificação do rolo cerâmico adicionado de SiC, em relação ao rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita. Neste caso o ganho em porosidade aparente foi da ordem de 26%, o que pode ser considerado com um resultado muito bom.

4.2.2 Resistência Mecânica à Flexão

Os resultados de resistência mecânica à flexão em três pontos, medida nos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC, preparados por processo de extrusão, estão apresentados na Tabela 4.5, foram utilizados quatro amostras cortadas e retificadas do próprio rolo cerâmico em questão.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para resistência à flexão nos rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão

	Rolo Al_2O_3 /mulita	Rolo com 7% de SiC
Resistência Mecânica à Flexão (MPa)	441 ± 20	539 ± 29

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.5, verificamos que houve um ganho na resistência mecânica à flexão para o rolo cerâmico adicionado de 7% de SiC. Esse ganho foi da ordem de 22%, sendo considerado como resultado muito bom, visto que este rolo foi produzido em escala industrial, nas mesmas condições de processo e sinterização que os rolos de Al_2O_3 /mulita.

4.2.3 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

Os resultados do coeficiente de expansão térmica linear obtidos para os rolos cerâmicos extrudados padrão e adicionado de 7% de SiC, após sinterização à 1450°C por 5 horas de patamar, encontram-se indicados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos para expansão térmica nos rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão

	Rolo Al ₂ O ₃ /mulita	Rolo com 7% de SiC
Coeficiente de Expansão Térmica Linear à 325°C ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	4,69	4,34
Coeficiente de Expansão Térmica Linear à 600°C ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	5,44	4,98
Coeficiente de Expansão Térmica Linear à 1000°C ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	6,20	5,81

Analisando os resultados apresentados podemos verificar que o rolo com adição de 7% de SiC, apresentou um coeficiente de expansão térmica menor que o rolo padrão de Al₂O₃/mulita. Apesar dos valores não apresentarem grandes diferenças, podemos notar que esta diminuição no valor esta associada à adição do SiC, visto que este possui uma dilatação menor que a alumina. Este coeficiente de expansão térmica menor pode favorecer o produto final a uma melhor resistência ao choque térmico. A Figura 4.5 apresenta as curvas de expansão térmica obtidas para os rolos cerâmicos estudados após sinterização à 1450°C por 5 horas de patamar. A curva azul representa a expansão térmica do rolo padrão de Al₂O₃/mulita e a curva vermelha representa a expansão térmica do rolo adicionado de 7% de SiC.

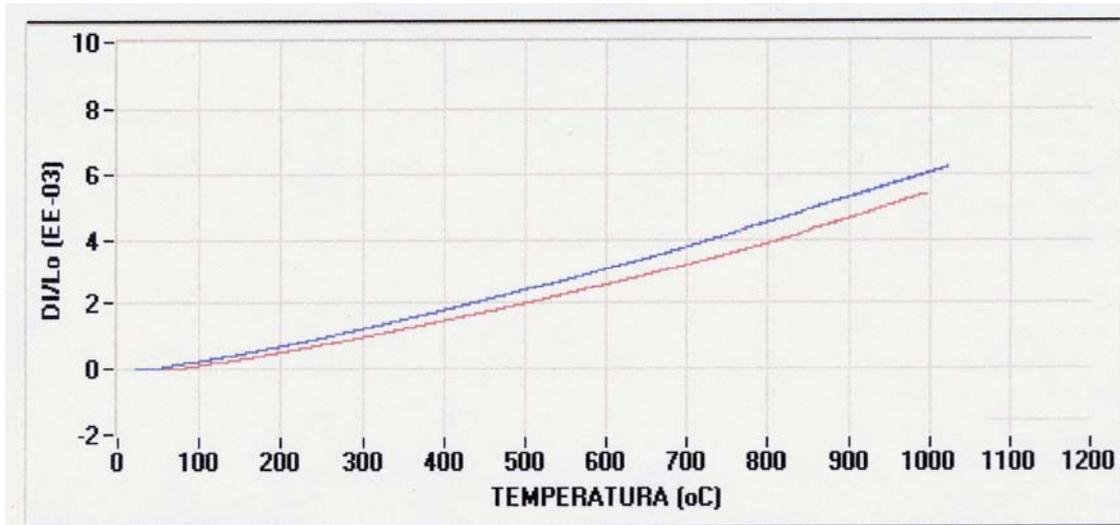


Figura 4.5 Curvas de expansão térmica linear obtidas para os rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão

4.2.4 Análise Química Quantitativa

Os resultados das análises químicas realizadas nos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC, obtidos à partir do processo de extrusão e sinterizados à 1450°C com patamar de 5 horas, estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados de análise química por fluorescência de raios X dos rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão

Elemento	Rolo Al₂O₃/mulita (%)	Rolo com 7% de SiC (%)
SiO ₂	19,46	25,28
Al ₂ O ₃	78,96	71,44
Fe ₂ O ₃	0,49	0,39
TiO ₂	0,30	0,29
CaO	0,10	0,10
MgO	0,08	0,09
Na ₂ O	0,25	0,20
K ₂ O	0,19	0,10
P ₂ O ₅	0,04	0,03
MnO	Traços	0,01
ZrO ₂	Traços	0,08
Cr ₂ O ₃	Traços	0,01
SiC	Traços	1,90
Perda ao Fogo	0,12	0,08

Analisando os resultados apresentados, observa-se que ambos os rolos apresentam conteúdo de impurezas muito pequeno, visto que a soma destas impurezas não ultrapassa 1,5%, valor este considerado baixo. Notamos na análise química do rolo adicionado de SiC, uma quantidade considerada pequena deste material, visto que o produto foi preparado com 7% de SiC. Esta porcentagem pequena pode estar indicando ocorrência de oxidação do SiC durante o processo de sinterização, resultado observado na % de SiO₂ em torno de 25,28%.

A oxidação do SiC se deve a queima ter sido realizada ao ar. Tal procedimento foi adotado pelo fato desta pesquisa ser um suporte para a produção de rolos cerâmicos, e nesse processamento a queima é realizada ao ar. No entanto, esperava-se que a oxidação ocorresse apenas na superfície

externa, não afetando assim a quantificação. Isso pode não ter ocorrido porque na temperatura em que os rolos foram queimados (1450°C), a oxidação ocorre cada vez mais rápido devido a camada de sílica tornar-se menos viscosa e mais permeável ao oxigênio, uma vez que a difusão gasosa é inversamente relacionada a viscosidade do óxido [72].

4.2.5 Porosimetria de Mercúrio

Foi determinada a porosidade e o tamanho médio dos poros por intrusão de mercúrio em material poroso através da aplicação de pressão. Os resultados desta análise está apresentada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados de porosimetria de mercúrio dos rolos cerâmicos obtidos por processo de extrusão

Amostras	Área Total de Poros (m^2/g)	Diâmetro Médio (volume) (μm)	Média do Diâmetro (4V/A) (μm)	Densidade do corpo (g/mL)	Densidade do Esqueleto (g/mL)	Porosidade (%)
Rolo Al_2O_3/mulita	1,45	0,97	0,31	2,43	3,35	27,40
Rolo com 7% de SiC	4,35	1,23	0,10	2,44	3,28	25,53

Analisando os resultados apresentados através da porosimetria de mercúrio, podemos ver que o rolo adicionado de 7% vol. de SiC, possui diâmetro médio de poros maior que o rolo de Al_2O_3 /mulita, e também confirma uma diminuição na porosidade, assim como os resultados obtidos através do Método de Arquimedes.

4.2.6 Difractometria de Raios X

A caracterização por difração de raios X, é realizada a fim de se determinar a estrutura cristalina apresentada nos rolos cerâmicos. Os resultados da difratometria de raios X dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 respectivamente.

Nestas figuras pode-se observar resultados similares para as duas amostras analisadas, visto que em ambos difratogramas observa-se a presença de mulita e alumina, com seus picos característicos em 2θ igual à $26,2^\circ$ e $26,0^\circ$ para mulita e $43,0^\circ$ para alumina. Porém observa-se na Figura 4.7 a presença de SiC, observação esta de extrema importância, visto que a fase SiC ao que tudo indica, é a responsável pelas melhorias nas propriedades mecânicas observadas no produto final.

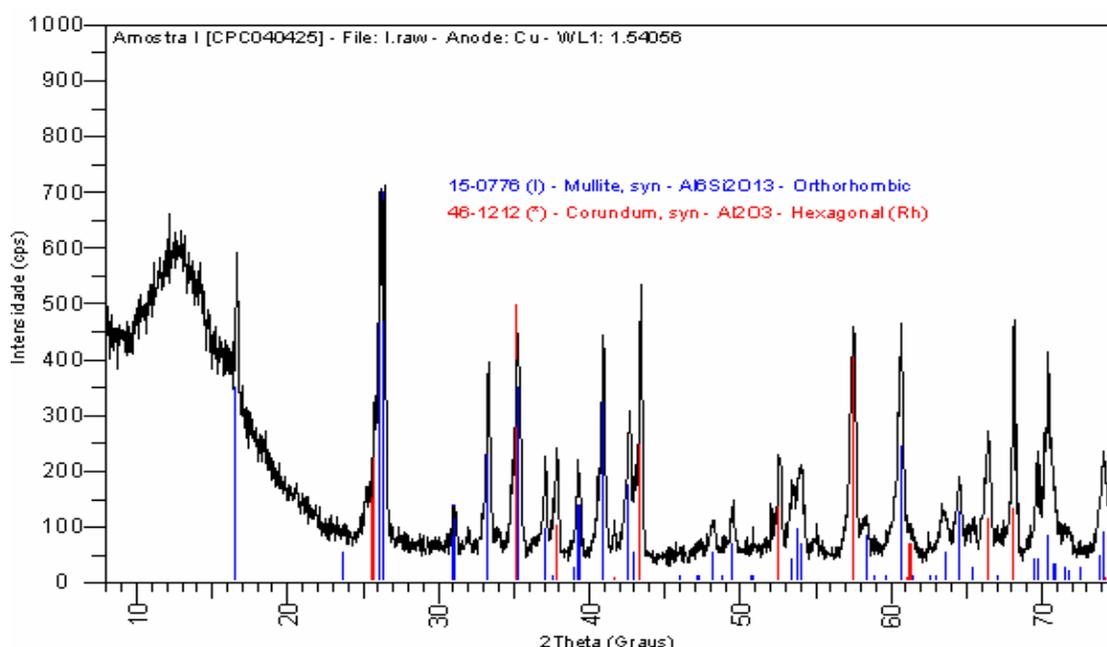


Figura 4.6 Difratograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita

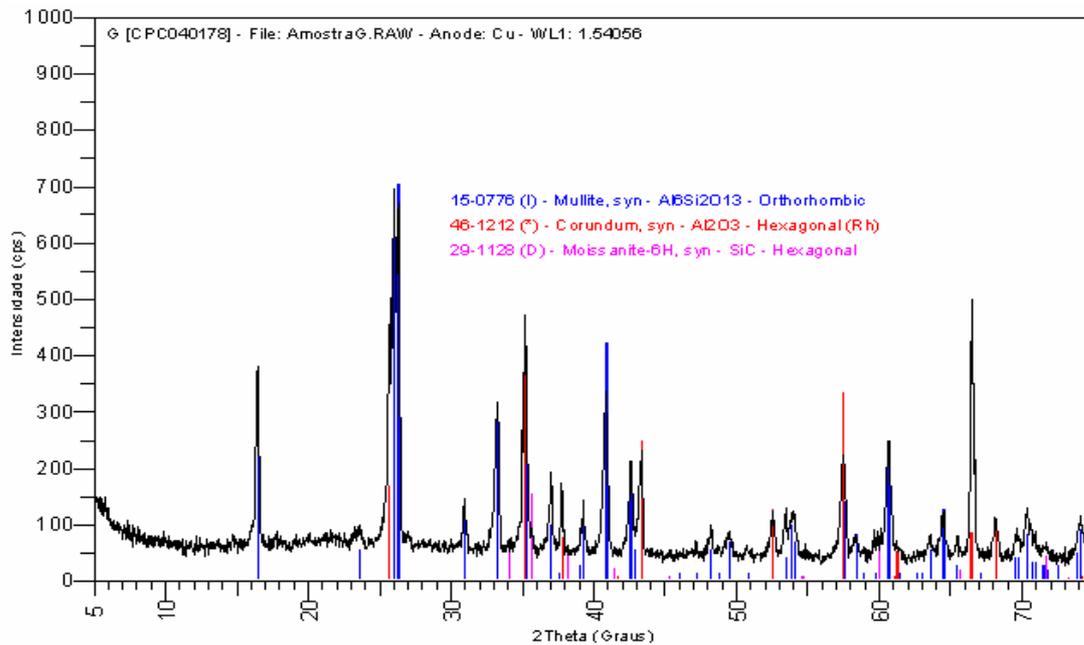


Figura 4.7 Difratoograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC

4.2.7 Resistência à Fluência (Teste de Flambagem)

Para determinação da resistência à fluência comparativo nos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/SiC, foram utilizados dois rolos de \varnothing 45 x 1100mm apoiados em suas extremidades com um vão livre de 1000mm, conforme ilustrado na Figura 4.8. Estes rolos foram ensaiados em forno industrial Wistra, durante o processo de sinterização dos rolos à temperatura de 1450°C por 5 horas de patamar, e então determinada sua deformação por fluência, medindo-se o empeno dos rolos.

Na figura 4.9, temos uma ilustração dos rolos cerâmicos após terem sido ensaiados à temperatura de 1450°C , podemos perceber através desta ilustração, uma diferença muito grande em termos de resistência à fluência, visto que o rolo de Al_2O_3 /mulita apresentou um empeno de 132mm, quando comparado ao rolo de Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC com um empeno de 34mm. Analisando esta melhora na deformação por fluência podemos prever um

melhor desempenho do rolo adicionado com SiC quando este for colocado em serviço a temperaturas mais elevadas.

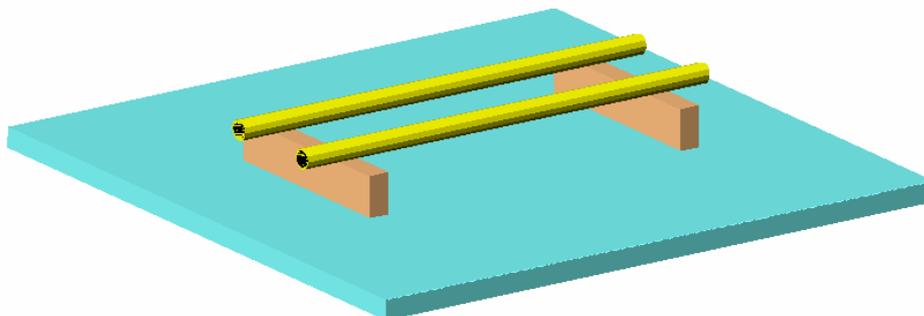


Figura 4.8 Ilustração do esquema de ensaio de flambagem dos rolos cerâmicos



Figura 4.9 Rolos cerâmicos após ensaio de flambagem

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta seção são apresentados todos os resultados obtidos através de microscopia eletrônica de varredura, para amostras polidas dos rolos cerâmicos obtidos pó processo de extrusão e sinterizados à 1450°C por 5 horas. Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão as micrografias dos rolos de Al_2O_3 /mulita e nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 as micrografias dos rolos de Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC.

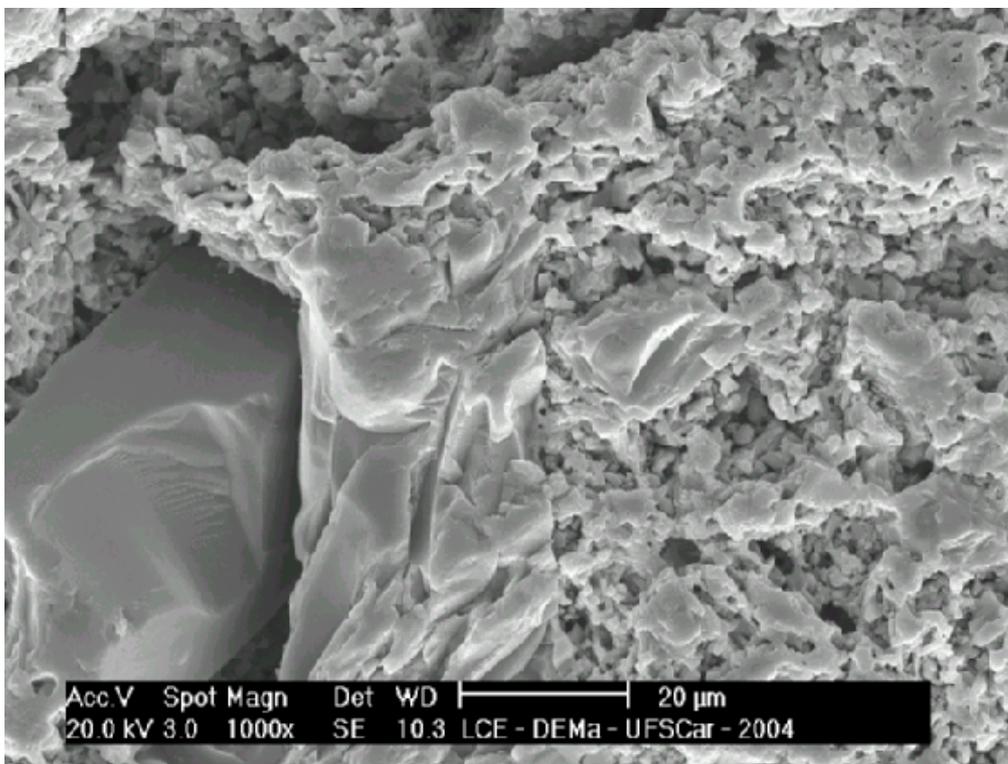


Figura 4.10 MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita

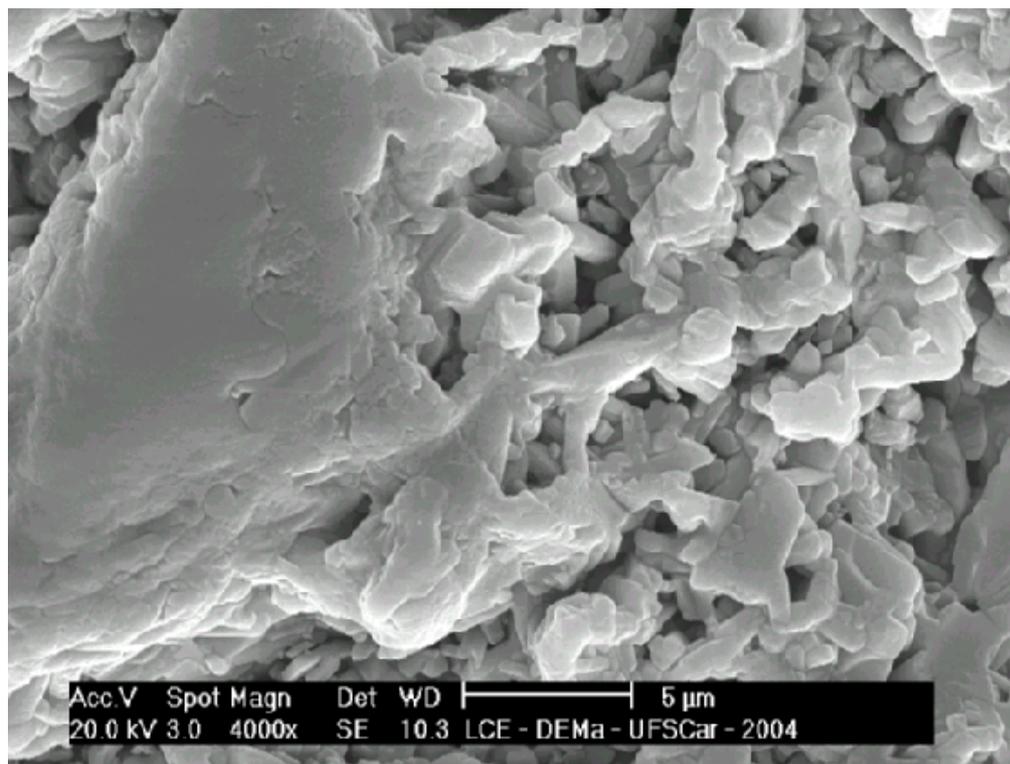


Figura 4.11 MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita

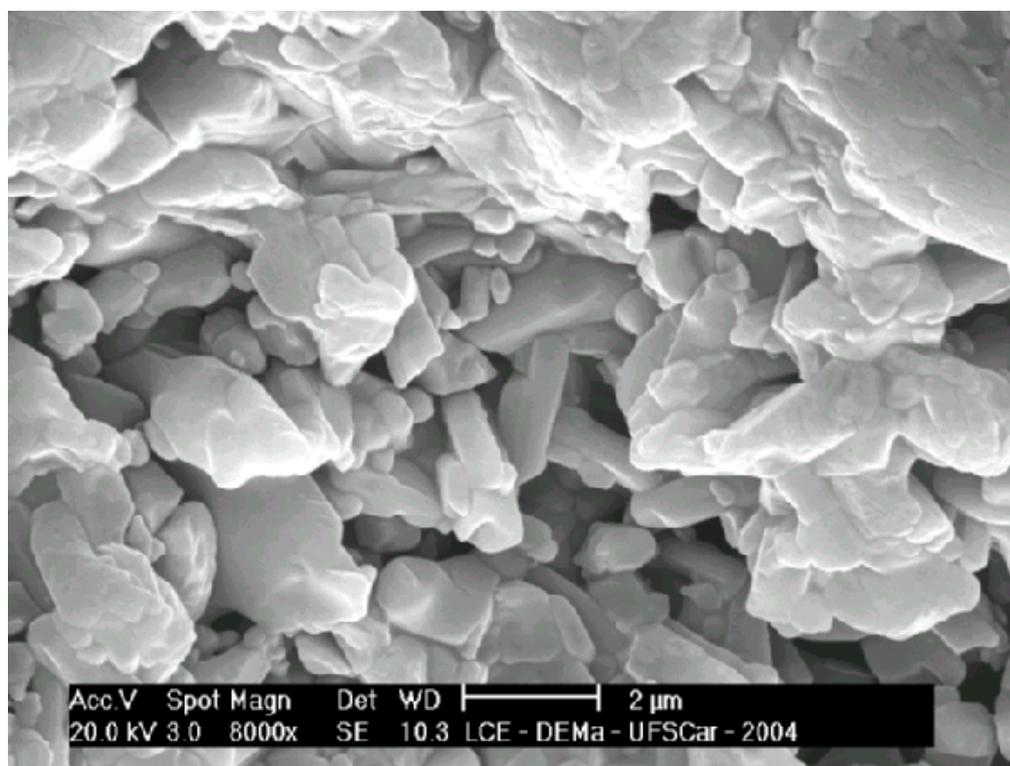


Figura 4.12 MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita

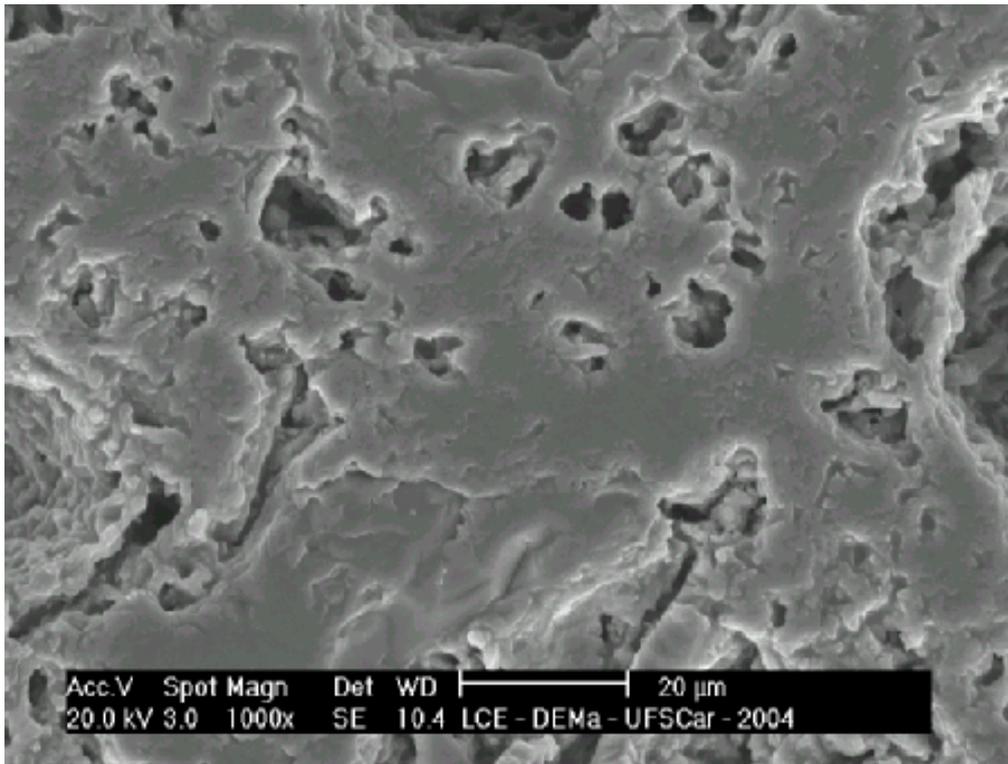


Figura 4.13 MEV do rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita/SiC

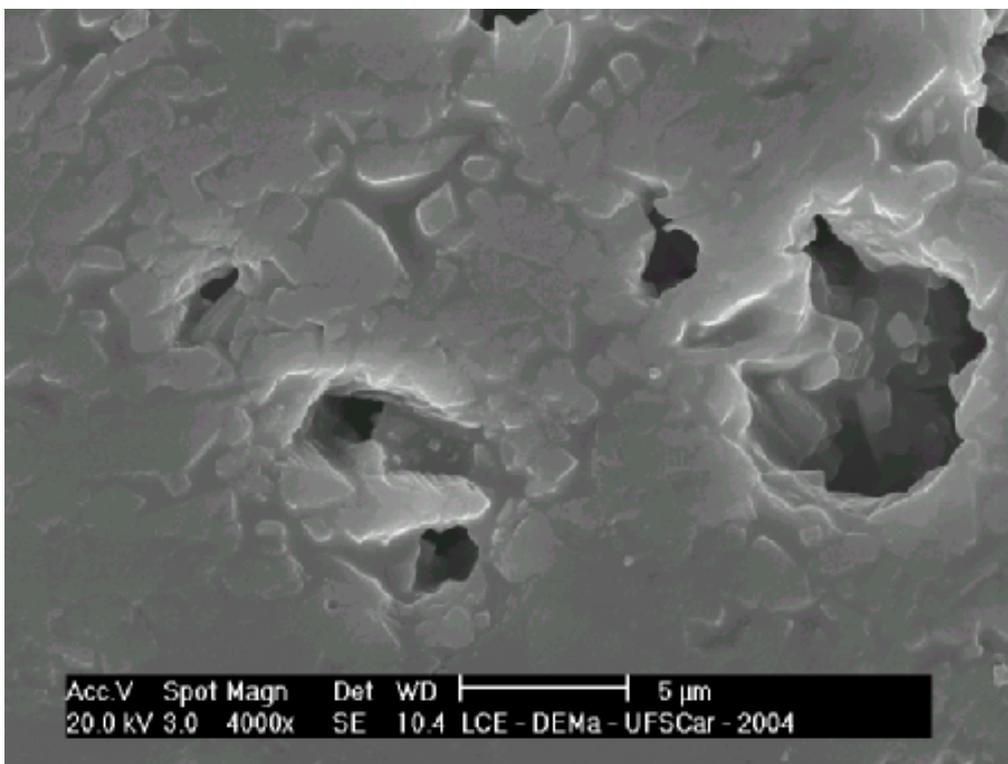


Figura 4.14 MEV do rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita/SiC

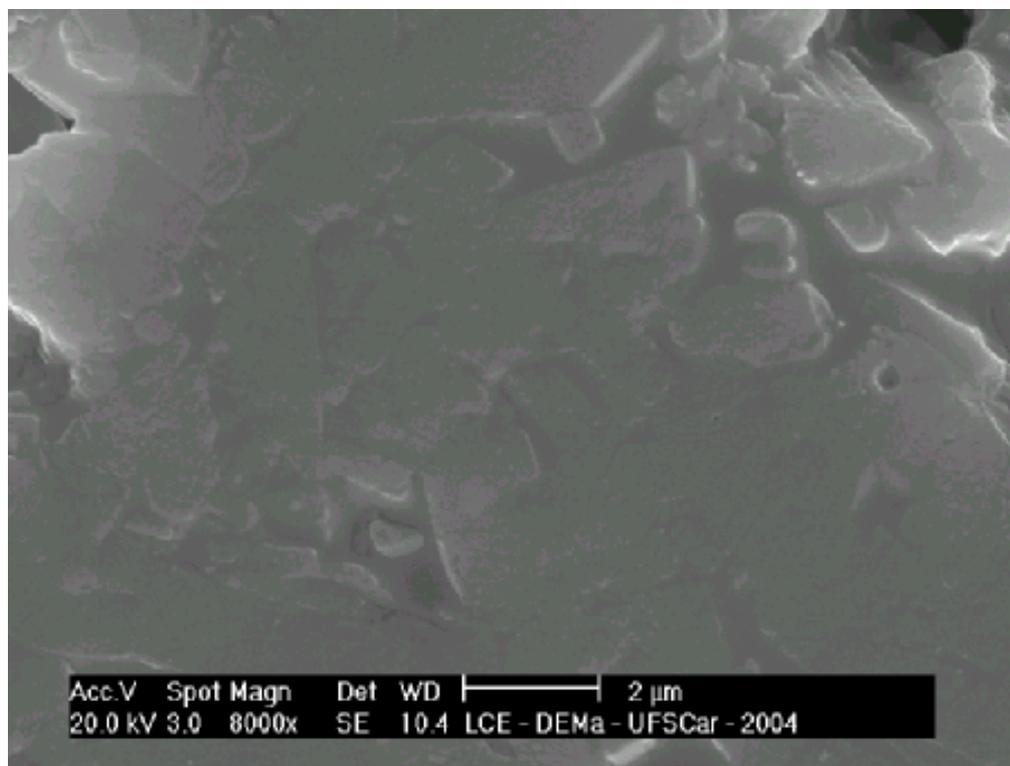


Figura 4.15 MEV do rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita/SiC

Fazendo uma análise microestrutural dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita e Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC conforme as micrografias apresentadas, verifica-se que a porosidade dos corpos preparados por processo de extrusão é menor nos rolos adicionados de SiC, portanto temos um corpo mais denso, conforme resultados já apresentados anteriormente nos itens 4.2.1 e 4.2.5. Essa maior densificação deve-se a maior presença de fase líquida observada nas micrografias dos rolos de Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC, essa fase líquida pode ser resultado da oxidação do SiC durante a sinterização dos rolos cerâmicos, formando SiO_2 que auxilia na sinterização da Al_2O_3 e da mulita contribuindo para o fechamento dos poros. Esse SiO_2 formado pode também estar sinterizando na forma de cristobalita e tridimita ou reagindo com alumina e formando mulita no sistema.

As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam micrografias dos rolos de Al_2O_3 /mulita, pode-se observar que a distribuição de grão é bimodal, ora tem-se regiões com grãos pequenos, ora tem-se regiões com grãos grandes. Tal distribuição é típica de materiais que sinterizam em presença de pequenas quantidades de fase líquida, que neste caso pode ter sido formado por impurezas presentes nas próprias matérias-primas utilizadas. Como as impurezas são mínimas, a fase líquida formada não é suficiente para se distribuir de maneira uniforme em toda a microestrutura. Assim, tem-se a sua concentração em algumas regiões, promovendo as diferenças observadas no desenvolvimento microestrutural do material.

Já nas micrografias dos rolos de Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC representadas pelas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 observa-se uma grande presença de fase líquida (vítrea) distribuída uniformemente por toda a estrutura, dando origem assim a uma estrutura mais homogênea e com menores tamanhos de grãos que a estrutura dos rolos Al_2O_3 /mulita. Essa homogeneidade na estrutura e também essa diminuição no tamanho de grão deve-se a influência das partículas de SiC nas taxas de crescimento de grão da matriz de alumina/mulita, uma vez que quando o SiC é adicionado na formulação dos rolos cerâmicos, esta fase ancora os contornos impedindo sua movimentação, por este motivo observa-se menores tamanhos de grãos.

4.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS ROLOS CERÂMICOS

Na terceira e última etapa deste trabalho, os rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC, foram avaliados quanto ao seu desempenho, através de testes em campo comparativos realizados em fornos de queima de piso e revestimento com temperaturas que variaram entre 1150 à 1190°C, em três indústrias cerâmicas localizadas no pólo de Santa Gertrudes. Foram também avaliados quanto a resistência ao choque térmico em diferentes temperaturas através da determinação da resistência mecânica residual após resfriamento em água e também avaliados quanto ao desempenho no uso em maiores

gradientes de temperatura através da utilização em fornos de queima de porcelanato onde as temperaturas variaram de 1210 à 1240°C na zona de queima. Este último ensaio foi realizado em duas indústrias cerâmicas produtoras de porcelanato.

4.3.1 Teste em Campo dos Rolos Cerâmicos

Os testes em campo foram realizados em comparação com o rolo padrão de Al_2O_3 /mulita, e foram avaliados rolos com as seguintes dimensões: Ø50x40x3580mm, Ø45x35x3430mm e Ø42x32x3380mm, que foram enviados para três diferentes cerâmicas, em quantidade de 20 peças de cada diâmetro, sendo 10 peças padrão Al_2O_3 /mulita e outras 10 peças do rolo adicionado de 7% de SiC, fazendo um total de 60 peças. Estes rolos foram inseridos nos fornos em temperatura de trabalho (1150-1190°C) e após 30 dias de uso foram retirados na mesma temperatura de trabalho, para avaliação comparativa, quanto ao nível de contaminação aderida à sua parede, através de análise visual e avaliação da resistência ao choque térmico quando da retirada, para fins de limpeza e posterior retorno ao trabalho. As três diferentes dimensões de rolos Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC avaliados em comparação com os rolos Al_2O_3 /mulita em três diferentes cerâmicas, apresentaram níveis de contaminação menores, essas contaminações são sujeiras aderidas às paredes dos rolos, provenientes da massa e do esmalte do piso cerâmico quando estes estão em contato com os rolos. Essa menor aderência de contaminantes nos rolos adicionados de SiC, indica que a menor porosidade destes rolos, como já vimos nos itens 4.2.1 e 4.2.5, tem influência significativa nesta questão.

Os ensaios de resistência ao choque térmico em campo, também foram realizados nas mesmas três empresas da região de Santa Gertrudes. Estes ensaios foram realizados com o forno à temperatura de trabalho, quando os rolos foram inseridos no forno e também quando foram extraídos após 30 dias de uso em campo para limpeza, como ilustrado na Figura 4.16.



Figura 4.16 Retirada do rolo cerâmico à temperatura de trabalho

Após serem extraídos os rolos foram avaliados quanto a quebra por choque térmico, onde foram testadas todas as 30 peças de cada tipo de rolo, observando uma quebra de 4 peças dos rolos padrão de Al_2O_3 /mulita e 1 peça quebrada do rolo adicionado com 7% de SiC. Fazendo uma comparação entre os dois tipos, verificamos que houve aproximadamente 13% de quebra por choque térmico do rolo Al_2O_3 /mulita, contra uma taxa de 3% de quebra por choque térmico do rolo adicionado com 7% de SiC. Perante estes resultados verificamos uma melhora considerável na quebra por choque térmico quando os rolos Al_2O_3 /mulita/(7% vol.)SiC são extraídos à temperatura de trabalho para fins de limpeza, pratica essa comumente utilizada pelas indústrias nacionais produtoras de pisos e revestimentos.

4.3.2 Resistência ao Choque Térmico

Nesta seção também foram realizados ensaios para verificação da resistência ao choque térmico dos rolos cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}/(7\%\text{vol.})\text{SiC}$ contra os rolos cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}$. Este ensaio foi realizado através da determinação da resistência mecânica residual, avaliada por ensaio de resistência mecânica à flexão em três pontos, medida em quatro corpos de prova, após terem sido submetidos a diferentes temperaturas de choque térmico realizado através da imersão em água à temperatura ambiente. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados de resistência mecânica à flexão dos rolos cerâmicos após choque térmico

<i>Temperatura de Choque Térmico</i> (°C)	Rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}$		Rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}/\text{SiC}$	
	<i>Resistência Mecânica</i> (MPa)	<i>% Residual</i>	<i>Resistência Mecânica</i> (MPa)	<i>% Residual</i>
300	423 ± 24	95,8	516 ± 29	95,7
600	286 ± 13	64,8	333 ± 22	61,7
900	244 ± 23	55,2	292 ± 26	54,1
1200	189 ± 27	42,9	282 ± 25	52,3

Podemos ver através dos resultados apresentados e também do gráfico ilustrado na Figura 4.17, que a temperatura de choque térmico que ocorreu uma maior diferença entre os produtos analisados, foi à temperatura de 1200°C, quando tivemos uma porcentagem residual para o rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}/\text{SiC}$ de 52,3 contra 42,9 para o rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}$. Essa porcentagem residual foi calculada, usando como 100% os valores apresentados pelos rolos cerâmicos quando caracterizados no item 4.2.2, em que determinamos resistência mecânica à flexão de 441 MPa para o rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}$ e 539 MPa para o rolo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mulita}/(7\%\text{vol.})\text{SiC}$.

Essa melhoria verificada na resistência ao choque térmico também foi constatada quando foram realizados os testes em campo em que eram retirados rolos dos fornos em temperatura de trabalho e os rolos adicionados de SiC apresentaram resultados melhores que os rolos de Al_2O_3 /mulita. Também foi verificado que o menor valor de coeficiente de expansão térmica do rolo Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC calculado no item 4.2.3, também contribuiu para essa melhoria em choque térmico.

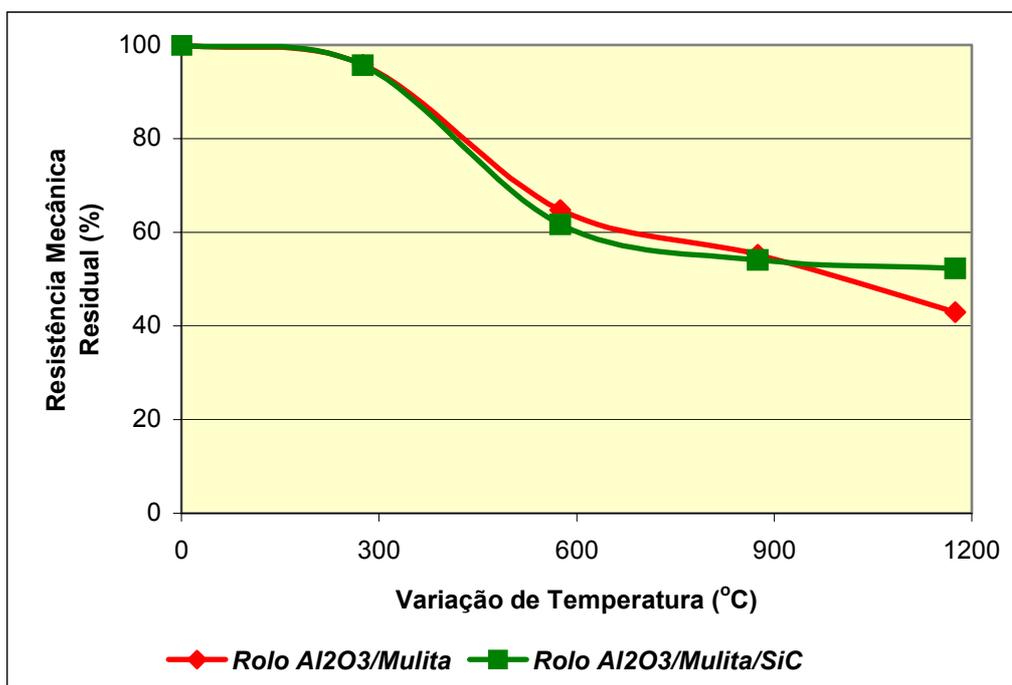


Figura 4.17 Variação da resistência mecânica em diferentes temperaturas de choque térmico

4.3.3 Resistência a Maior Gradiente de Temperatura

Após a realização dos testes em campo dos rolos cerâmicos, realizados na indústria de piso e revestimento, os rolos cerâmicos também foram avaliados quanto à maiores gradientes de temperatura, através do uso em fornos de queima de porcelanato, que utilizam maiores temperaturas de trabalho. Então foram enviadas amostras dos rolos cerâmicos

Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC para serem utilizados em duas indústrias cerâmicas produtoras de porcelanato, onde o processo de queima ocorre em temperatura maior que a queima de piso e revestimento. Foram utilizados rolos de $\text{Ø}50 \times 40 \times 3580 \text{mm}$, que foram avaliados por um período de 60 dias trabalhando à temperatura de 1210 à 1240°C e os mesmos foram considerados aprovados por estas indústrias, devido ao seu bom desempenho quando comparado ao rolo padrão de Al_2O_3 /mulita já testado anteriormente e que não suportava temperaturas tão elevadas e cargas maiores como é o caso da queima de porcelanato, ocasionando quebras e conseqüentemente perda de produtividade. Em uma das indústrias que realizamos os ensaios, são utilizados rolos produzidos por fabricantes italianos, visto que os rolos de Al_2O_3 /mulita produzidos por fabricantes nacionais não apresentaram bons resultados, e não estão aprovados para uso, sendo este rolo cerâmico adicionado de SiC que recebeu o nome comercial de RPA-1094-TN o primeiro rolo nacional a ser aprovado por esta indústria para utilização em seus fornos de queima de porcelanato com gradientes de temperatura na faixa de 1240°C .

Após a utilização por 60 dias do rolo Al_2O_3 /mulita/(7%vol.)SiC e a aprovação dos mesmos, uma peça foi retirada do forno para avaliação microestrutural. Foram realizados análise química quantitativa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura em duas amostras de rolo, uma sem uso e outra com 60 dias de uso à temperatura de 1240°C .

4.3.3.1 Análise Química Quantitativa

Foram realizados ensaios de análise química quantitativa dos rolos cerâmicos antes e após 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato à temperatura de 1240°C , afim de verificar possíveis mudanças que venham ocorrer com os rolos quando usados por um determinado período à altas temperaturas, principalmente com a fase SiC, que envolve nosso estudo. Na Tabela 4.10 estão apresentados os resultados para essas análises químicas.

Tabela 4.10 – Resultados de análise química por fluorescência de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato

Elemento	Rolo sem uso (%)	Rolo com 60 dias de uso (%)
SiO_2	24,01	27,19
Al_2O_3	71,78	70,90
Fe_2O_3	0,42	0,40
TiO_2	0,23	0,23
CaO	0,11	0,11
MgO	0,16	0,18
Na_2O	0,03	0,14
K_2O	0,10	0,24
P_2O_5	0,02	0,01
MnO	0,01	0,01
SiC	2,83	0,43
Cr_2O_3	0,01	0,01
ZrO_2	0,03	0,05
Perda ao Fogo	0,26	0,10

Analisando os resultados apresentados, notamos que realmente ocorreu oxidação do SiC após 60 dias de uso do rolo, como já era previsto, essa oxidação foi na taxa de 85%, mas que no decorrer do tempo em uso, não foi prejudicial para o bom desempenho dos rolos cerâmicos à altas temperaturas, pois o SiC contribuiu no início da formação microestrutural para uma ancoragem no crescimento de grãos, e formação de fase líquida, proporcionando uma microestrutura mais homogênea para os rolos produzidos. Essa oxidação nos rolos cerâmicos também já havia sido notada durante o processo de sinterização dos rolos que são adicionados com 7% de SiC e

numa primeira análise notamos uma oxidação na faixa de 70% do SiC, conforme resultados apresentados no item 4.2.4.

4.3.3.2 Difractometria de Raios X

Foram também realizados ensaios de difratometria de raios X para os rolos usados durante 60 dias e para o rolo sem uso, este ensaio tem a finalidade de verificar a estrutura cristalina dos rolos cerâmicos e suas alterações após 60 dias de uso. Os resultados da difratometria de raios X para os rolos cerâmicos sem uso e com 60 dias de uso, estão representados pelas Figuras 4.18 e 4.19 respectivamente.

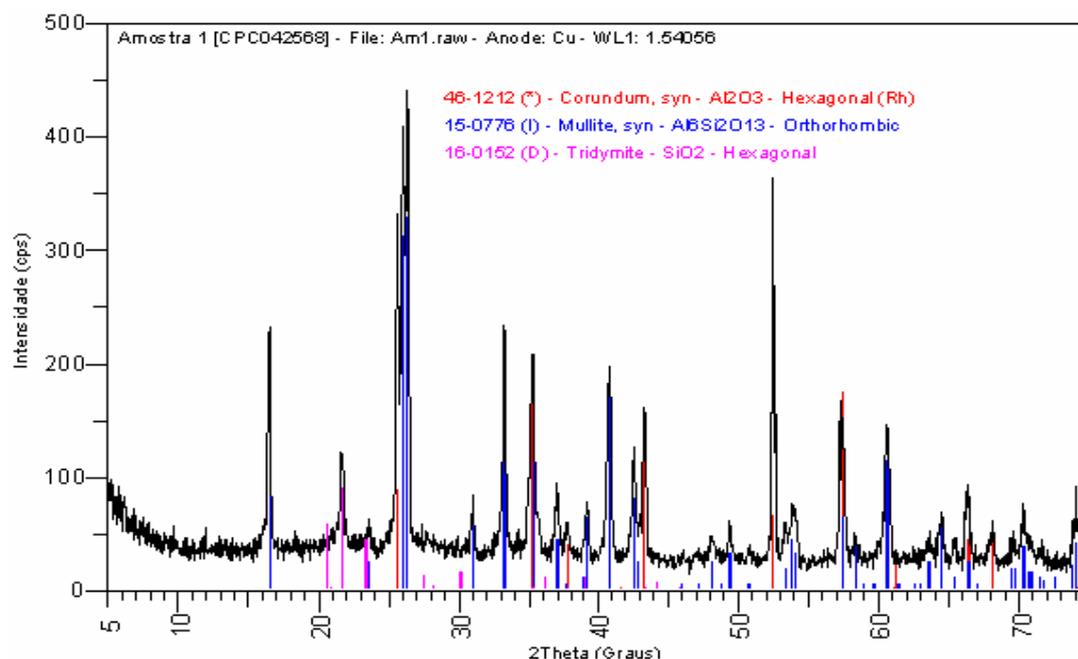


Figura 4.18 Difratograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso

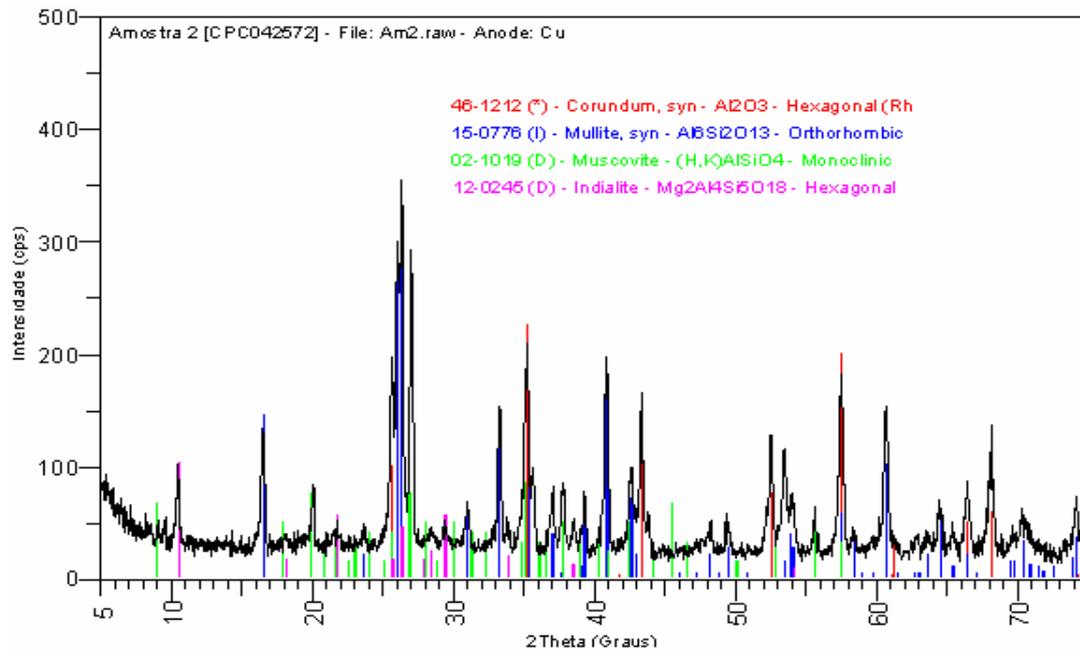


Figura 4.19 Difratoograma de raios X do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato

Analisando os difratogramas apresentados, verificamos que o rolo cerâmico após 60 dias de uso apresentou fases cristalinas que se formaram através de contaminantes que aderiram à superfície do rolo durante o processo de queima, reagindo com seus elementos e formando muscovita e indialita conforme indicado na Figura 4.19. Fases estas não estão presentes no difratograma apresentado na Figura 4.18 para o rolo sem uso.

4.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta seção estão apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura para os rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso e com 60 dias de uso em forno de queima de porcelanato à temperatura de $1240^\circ C$. Nas Figuras 4.20 e 4.22 estão as micrografias dos rolos sem uso com aumento de 2500X e 5000X respectivamente, e nas Figuras 4.21 e 4.23 estão

as micrografias dos rolos após 60 dias de uso também com aumento de 2500X e 5000X respectivamente.

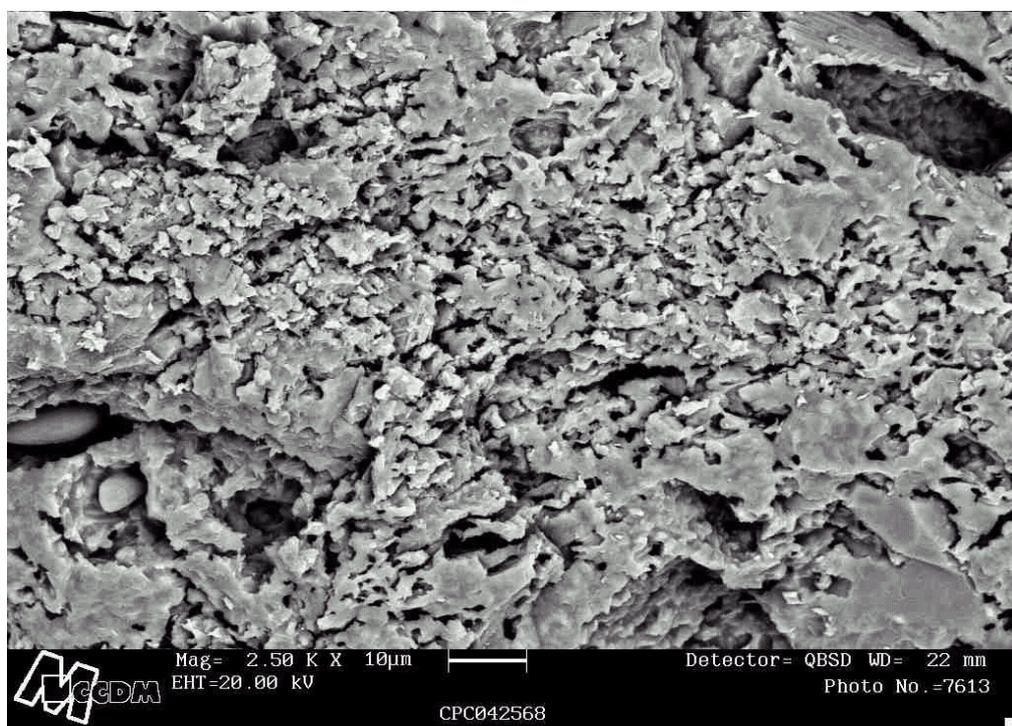


Figura 4.20 MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC sem uso

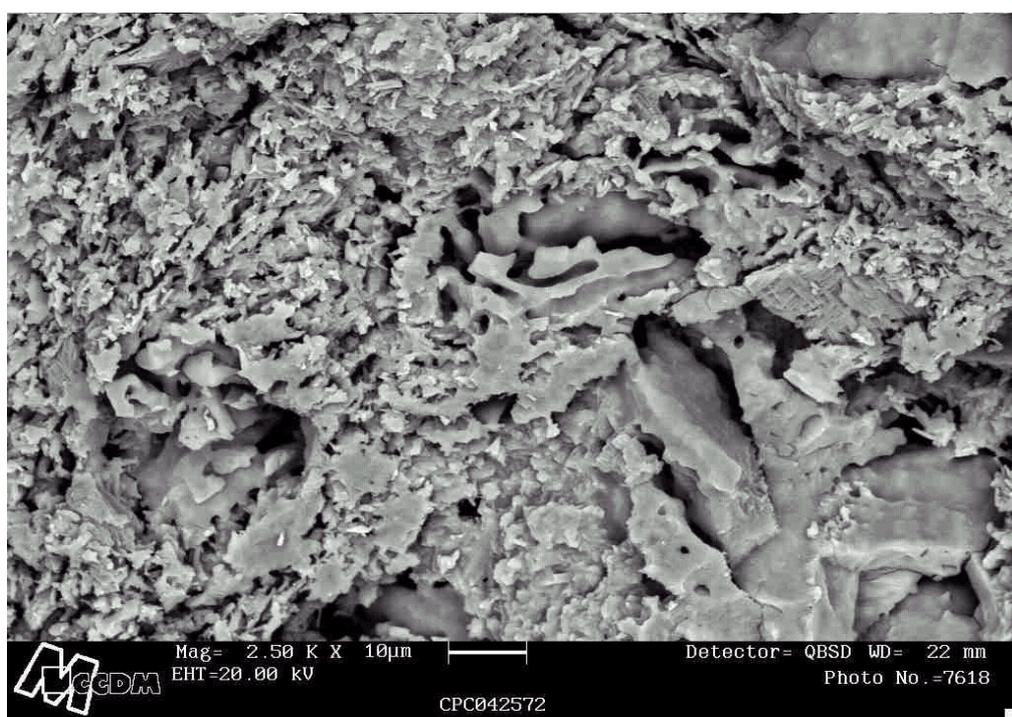


Figura 4.21 MEV do rolo cerâmico Al_2O_3 /mulita/SiC após 60 dias de uso

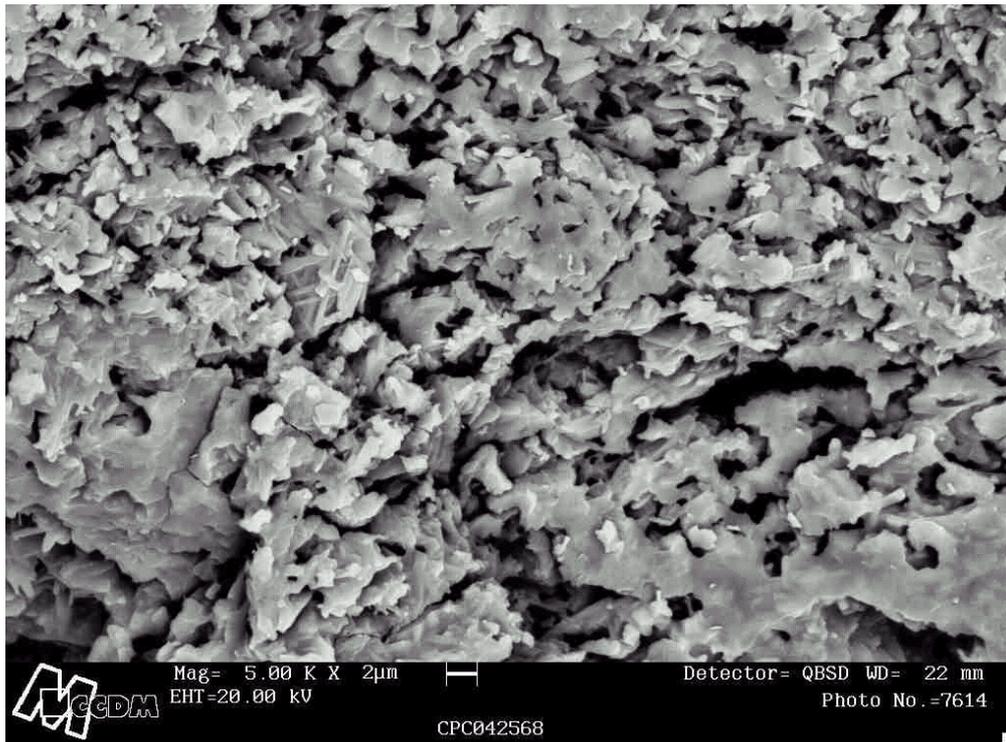


Figura 4.22 MEV do rolo cerâmico Al₂O₃/mulita/SiC sem uso

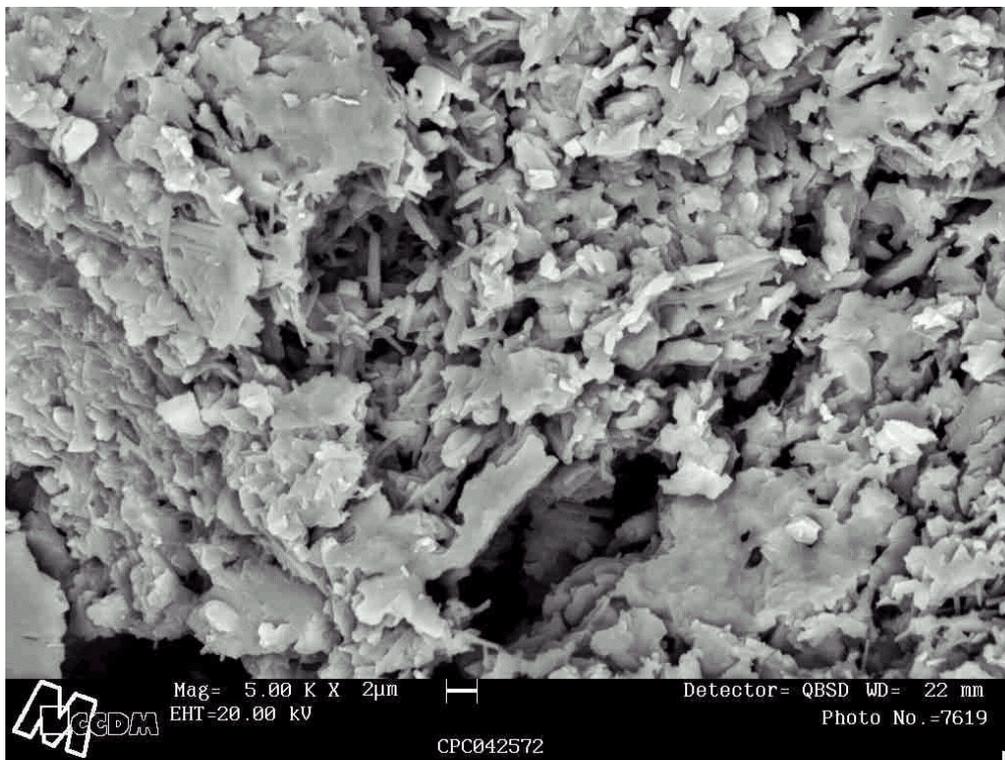


Figura 4.23 MEV do rolo cerâmico Al₂O₃/mulita/SiC após 60 dias de uso

Analisando comparativamente as Figuras 4.20 x 4.21 e 4.22 x 4.23, podemos verificar uma maior uniformidade das microestruturas dos rolos sem uso como já apresentado anteriormente em outras micrografias no item 4.2.8. Analisando as Figuras 4.21 e 4.23 dos rolos com 60 dias de uso podemos ver uma microestrutura com alguns defeitos e com maior porosidade, esses detalhes podem ser originários das fases cristalinas que se formaram na microestrutura dos rolos após serem usados por 60 dias como verificado na análise de difração de raios X em que identificou-se as fases indialita e muscovita.

5 CONCLUSÕES

De acordo com o proposto no estudo e com os resultados obtidos na presente dissertação podemos formular as seguintes conclusões:

A adição de SiC na formulação dos rolos cerâmicos de Al_2O_3 /mulita, proporcionou uma melhora considerável em termos de propriedades termomecânicas, apresentando-se com melhores resultados de resistência a choque térmico e suportando maiores gradientes de temperatura.

Apesar da observação de oxidação do SiC durante a sinterização e também durante o uso do rolo cerâmico, concluímos que ele foi de extrema importância para o desenvolvimento do produto, pois observamos uma microestrutura mais uniforme e com menor taxa de crescimento de grãos, influenciado pelas partículas de SiC, pois esta fase ancora os contornos impedindo sua movimentação.

A resistência mecânica à flexão, aumentou com a adição de SiC na formulação dos rolos cerâmicos. Valores de 550 Kgf/cm^2 foram atingidos para os rolos adicionados com 7% de SiC e sinterizados à 1450°C . Este comportamento foi favorecido pela maior densificação que estes rolos apresentaram. Densificação esta associada ao SiO_2 obtido da oxidação do SiC, que auxilia na sinterização da Al_2O_3 e mulita contribuindo para o fechamento dos poros.

Foi observado uma pequena diminuição do coeficiente de expansão térmica dos rolos cerâmicos adicionados com SiC, porém essa diminuição contribuiu favoravelmente para a melhoria da resistência ao choque térmico durante as operações em que os rolos são submetidos durante seu uso nos fornos para queima de piso e revestimento. Por exemplo a retirada dos rolos com o forno em funcionamento para limpeza e posterior retorno ao trabalho.

Observando a diminuição da porosidade, e após a realização dos testes em campo, notamos uma melhoria na resistência ao ataque químico nos rolos adicionados com 7% de SiC, essa melhoria foi verificada a olho nu, quando comparou-se os rolos Al_2O_3 /mulita com os rolos Al_2O_3 /mulita/SiC retirados após 30 dias de uso, e observou-se um nível de contaminação muito menor na superfície dos rolos adicionados com SiC, aumentando dessa maneira a vida útil do produto.

Os objetivos com relação à empresa foram plenamente concluídos, pois o estudo gerou um produto capaz de suportar maiores gradientes de temperatura com melhor resistência ao choque térmico e atender mercados que anteriormente não eram atendidos com o rolo cerâmico de Al_2O_3 /mulita. Por exemplo o mercado da indústria cerâmica de porcelanato.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como é pratica comum nas indústria fabricantes de rolos cerâmicos a busca por melhores resultados de resistência ao choque térmico e maiores gradiente de temperaturas, sugere-se os seguintes estudos:

- Estudar o efeito da adição de SiC com diferentes granulometrias na microestrutura e propriedades dos rolos cerâmicos.
- Estudar o efeito da variação nas porcentagens de uso de alumina eletrofundida e mulita eletrofundida na microestrutura e propriedades dos rolos cerâmicos.
- Estudar o efeito da substituição de alumina eletrofundida por outro tipo de alumina na microestrutura e propriedades dos rolos cerâmicos.
- Estudar o efeito de pequenas adições de cordierita na microestrutura e propriedades dos rolos cerâmicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORENO, A.; SANCHES, E.; GOZALBO, A.; ORTS, M.J.; BACHERO, L.; GATTINONI, F. & MAZZUCHI, L.; **“Evolução da microestrutura de rolos cerâmicos durante o uso”**, *Cerâmica Industrial*, vol. 7, nº 6, 27-29, (Nov/Dez, 2002)

- [2] TOLEDO, F.E.; **“Rolos cerâmicos refratários para fornos de queima rápida: considerações técnicas”**, *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, vol. 2, 829-831, (1998)

- [3] BALDI, G.; BENETTON, A. & SCHOENNAHL, J.; **“Rodillos cerâmicos para hornos de cocción rápida”**, *Técnica Cerámica*, no 240, 68-73, (1996)

- [4] CICHY, P.; **“Fused Alumina – Pure and Alloyed – As an abrasive and refractory material”**, *Alumina Chem. Science Tech. Handbook*, 393-426

- [5] MESTRINER, F.D.; FARIA, J.C.; FERREIRA, L.C. & IBANHEZ, R.; **“Tecnologia de rolos cerâmicos longos com coríndon branco de alta pureza”**, *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, (2001)

- [6] GANDOLFI, S. & VALLE, M.; **“Uma nova geração de rolos para queima de grês porcelanato”**, *Cerâmica Informação*, 18, 36-38, (Set/Out, 2001)

- [7] LEE, W.E. & ZHANG, S.; **“Melt corrosion of oxide-carbon refractories”**, *International Materials Reviews*, 44[3], 77-104, (1999)

- [8] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K. & UHLMANN, D.R.; **“Structure of Crystals – Introduction to Ceramics”**, 2º ed., John Wiley & Sons, p. 25-90, (1976)

- [9] MENG, G.Y. & HUGGINS, R.A.; **“New Chemical Method for Preparation of Both Pure and Doped Mullite”**, *Mater. Res. Bulletin*, 18(5), 581-588, (1983)
- [10] MAZDIYASNI, K.S. & BROWN, L.M.; **“Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminium Silicate (Mullite)”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 55(11), 548-552, (1972)
- [11] SILVA, M.C.; **“Obtenção de Mullita e Cordierita Sintéticas a partir de Argilas Esmeclíticas do Distrito de Boa Vista – PB e Soluções Concentradas de Sais”**, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, (1990)
- [12] MAH, T. & MAZDIYASNI, K.S.; **“Mechanical Properties of Mullite”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 66(10), 699-704, (1983)
- [13] SKOOG, A.J. & MOORE, R.E.; **“Refractory of the past for the future mullite and its use as a bonding phase”**, *American Ceramic Society Bulletin*, 67(7), 1180-85, (1988)
- [14] KLUG, F.T.; PROCHASZKA, S. & DOREMUS, R.H.; **“Alumina Silica Phase Diagram in the Mullite Region”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 70(10), 750-759, (1987)
- [15] SACKS, M.D.; LEE, HAE-WEON & PASK, J.; **“A Review of Powder Preparation Methods and Densification Procedures for Fabricating High Density Mullite”**, *Ceramic Transactions*, vol. 6, (1990)
- [16] CABALLERO, A.; MOYA, J.S. & DE AZA, S.; **“Microestrutura y Propiedades Mecánicas de Mullita Obtenida por Sinterización Reactiva de Caolín y Alumina”**, *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol. 7, (1990)

- [17] MARIANO, W.A. & KIMINAMI, R.H.G.A.; **“Effect of Chemical Composition on Sintering Behavior of Mullite Powders Obtained by γ -Al₂O₃ and Kaolin”**, *International Conference Ceramic Processing Science and Technology*, Friedrichshafen, Alemanha, (1994)
- [18] NISHIKAWA, A.; **“Technology of monolithic refractories”**, *Tokyo: Plibrico Japan Company*, p. 57-68, (1984)
- [19] FRASSON, S.C.; **“Otimização de Refratários no Sistema Al₂O₃-MgO-C”**, 201 p., *Tese de Doutorado*, DEMa-UFSCar, São Carlos, (2003)
- [20] OLIVEIRA, I.R.; **“Heterodefloculação no Sistema Al₂O₃-SiC”**, 167 p., *Dissertação de Mestrado*, DEMa-UFSCar, São Carlos, (1999)
- [21] BOECKER, W.D.; **“Silicon carbide: from Acheson’s invention to new industrial products”**, *CFI/Ber.DKG*, v. 74, n. 5, p. 244-251, (1997)
- [22] KIJIMA, K.; **“Structures and properties of silicon carbide”**, *Taikabutsu Overseas*, Tokyo, v. 15, n. 4, p. 3-12, (1995)
- [23] HEUER, A.H. et.al.; **“Beta-Alfa Transformation in Polycrystalline SiC: I - Microstructural Aspects”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 61(9-10), p. 406-412, (1978)
- [24] NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; SASAKI, G. & HIRABAYASHI, M.; **“Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials”**, vol. 4 *Materials Research Society*, Tokio, p. 124, (1989)
- [25] NIIHARA, K. & NAKAHIRA, A.; **“Particulate strengthened oxide nanocomposites”**, *Advanced Structural Inorganic Composites*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier, London, p. 637-664, (1990)

- [26] NIIHARA, K. & NAKAHIRA, A.; “**Structural Ceramic Nanocomposites by Sintering Method Roles of Nanosize Particles**”, *Ceramics: Toward the 21st Century. Ceram. Soc. of Japan*, 404-17, (1991)
- [27] NIIHARA, K.; “**New Design Concept of Structural Ceramics**”, *Ceramics Nanocomposites, The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan*, 99[10], 974-82, (1991)
- [28] WALKER, C.N.; BORSA, C.E.; TODD, R.I.; DAVIDGE, R.W. & BROOK, R.J.; “**Fabrication, characterization and properties of alumina matrix nanocomposites**”, *Proceedings of the British Ceramic Society*, p. 249-264, (1995)
- [29] BORSA, C.E.; JONES, N.; TODD, R.I. & BROOK, R.J.; “**Influence of processing on the microstructural development and flexures strength of Al₂O₃/SiC nanocomposites**”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 865-872, (1997)
- [30] ZHAO, J.; STEARNS, L.C.; HARMER, M.P.; CHAN, H.M.; MILLER, G.A. & COOK, R.C.; “**Mechanical behaviour of Al₂O₃/SiC nanocomposites**”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 2, p. 503-510, (1993)
- [31] WANG, J.; PONTON, C.B. & MARQUIS, P.M.; “**Thermal stability of Al₂O₃ 5% vol. SiC nanocomposite**”, *Journal of Material Science*, v. 30, p. 321-333, (1995)
- [32] SPIANDORELLO, F.M.; PARDO, A.R.F.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. & BORSA, C.E.; “**Sinterização via fase líquida de nanocompósitos Al₂O₃/SiC**”, *Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de Lindóia-SP, p. 438-441, (1996)

- [33] BORSA, C.E.; JIAO, S.; TODD, R.I. & BROOK, R.J.; **“Processing and properties of Al₂O₃/SiC nanocomposites”**, *Journal of Microscopy*, v. 177, p. 305-312, (1995)
- [34] DAVIDGE, R.W.; BROOK, R.J.; CAMBIER, F.; POORTEMAN, M.; LERICHE, A.; O’SULLIVAN, D.; HAMPSHIRE, S. & KENNEDY, T.; **“Fabrication, properties and modelling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide”**, *British Ceramic Transactions*, v. 96, n. 3, p. 121-127, (1997)
- [35] LERICHE, A. & CAMBIER, F.; **“Synthesis of silicon carbide of different morphologies and the effect of second phase in ceramic composites”**, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, p. 69-85, (1990)
- [36] MAYO, M.J.; **“Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles”**, *Intern. Mater. Reviews*, 41[3], 85-115, (1996)
- [37] WING, A.J. & TODD, R.I.; **“Microstructural requirements for alumina-SiC nanocomposites”**, *Brit. Ceram. Trans.*, 98 [5], 219-224, (1999)
- [38] PÉREZ RIGUEIRO, J.; PASTOR, J.Y.; LLORCA, J.; ELICES, M.; MIRANZO, P. & MOYA, J.S.; **“Revisiting the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites”**, *Acta Mater*, 46 [15], 5399-5411, (1998)
- [39] NAKAHIRA, A. & NIIHARA, K.; **“Sintering behaviors and consolidation process for Al₂O₃/SiC nanocomposites”**, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 100, p. 448-453, (1992)

- [40] STEARNS, L.C.; ZHAO, J. & HARMER, M.P.; **“Processing and microstructure development in Al₂O₃-SiC nanocomposites”**, *Journal of the European Ceramic Society*, 10, 473-477, (1992)
- [41] FERREIRA, H.S.; **“Obtenção e Caracterização do Nanocompósito Al₂O₃/SiC Denso Através do Uso da Sinterização Via Fase Líquida a Baixas Temperaturas”**, *Dissertação de Mestrado*, DEMa/UFSCar, São Carlos, (1998)
- [42] FERRANTE, M.; **“Seleção de Materiais”**, *EDUFSCar*, São Carlos, 326 p., (1996)
- [43] GROZA, J.R.; **“Nanosintering”**, *Nano-Struct. Mater.*, 12 987-992, (1999)
- [44] THOMPSON, A.M.; CHAN, H.M. & HARMER, M.P.; **“Tensile creep of alumina-silicon carbide nanocomposites”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 [9], 2221-2228, (1997)
- [45] OHJI, T.; JEONG, Y.K.; CHOA, Y.H. & NIIHARA, K.; **“Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6], 1453-1460, (1998)
- [46] YOUNG, Y.K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN, P.E.D. & NIIHARA, K.; **“Effect of milling conditions on the strength of alumina-silicon carbide nanocomposites”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 [5], 1307-1309, (1997)
- [47] ANYA, C.C.; **“Microcracking and its toughening effect in Al₂O₃/SiC(p) nanocomposites”**, *J. Mater. Scie. Lett.*, 16, 1300-1302, (1997)

- [48] LANGE, F.F.; **“Powder processing science and technology for increased reliability”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 72 [1], 3-15, (1989)
- [49] CARROL, L.; STERNITZKE, M. & DERBY, B.; **“Silicon carbide particle size effects in alumina-based nanocomposites”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 44 [11], 4543-4552, (1996)
- [50] HÜBNER, H.; **“A curva-R”**, *PPG-CEM/DEMa-UFSCar*, 25 p., Apostila, (14-16/Setembro/1992)
- [51] BONEVICH, J.E. & MARKS, L.D.; **“The sintering behavior of ultrafine alumina particles”**, *J. Mater. Res.*, 7 [6], 1489-1500, (1992)
- [52] SCHNEIDER, S.J.; **“Technical Chairman, Engineered Materials Handbook”**, Vol. 4, Ceramic and Glasses, ASM International Handbook Committee, p. 752, (1991)
- [53] TODD, R.I.; BOURKE, M.A.M.; BORSA, C.E. & BROOK, R.J.; **“Measurement and role of residual stresses in alumina/SiC nanocomposites”**, *Fourth Euro Ceramics*, 4, 217-224, (1996)
- [54] HU, C.L. & RAHAMAN, M.N.; **“Dense Al₂O₃/ZrO₂ particulate composites by free sintering of coated powders”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [3], 815-819, (1994)
- [55] FAN, C.L. & RAHAMAN, M.N.; **“Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: I – conventional processing”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 [8], 2056-2065, (1992)

- [56] HU, C.L. & RAHAMAN, M.N.; **“Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: II – coated inclusion particles”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 [8], 2066-2070, (1992)
- [57] SUDRE, O. & LANGE, F.F.; **“Effect of inclusions on densification: I – microstructural development in an Al₂O₃ matrix containing a high volume fraction of ZrO₂ inclusions”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 [3], 519-524, (1992)
- [58] SUDRE, O.; BAO, G.; FAN, B.; LANGE, F.F. & EVANS, A.G.; **“Effect of inclusions on densification: II – numerical model”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 [3], 525-531, (1992)
- [59] SUDRE, O. & LANGE, F.F.; **“The effect of inclusions on densification: III – the desintering phenomenon”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 [12], 3241-3251, (1992)
- [60] REEBER, R.R.; **“Surface engineering of structural ceramics”**; *Journal of the American Ceramic Society*, 76 [2], 261-268, (1993)
- [61] GUPTA, V.; YUAN, J. & MARTINEZ, D.; **“Calculation, measurement and control of interface strength in composites”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 [2], 305-315, (1993)
- [62] PEZZOTTI, G. & SAKAI, M.; **“Effect of silicon carbide “nano-disperdion” on the mechanical properties of silicon nitride”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [11], 3039, (1994)
- [63] JIAO, S.; BORSA, C.E. & WALKER, C.N.; **“The microstructures of alumina ceramics containing nanoparticles of silicon carbide or titanium nitride”**, *Silicates Industrial*, 7-8, 211-214, (1995)

- [64] ZHANG, D.; YANG, H. & WENG, W.; “**Mechanical properties of Al₂O₃-SiC composites containing various sizes and fractions of fine SiC particles**”, *J. Mater. Scie. Lett.*, 16, 877-879, (1997)
- [65] SCITI, D. & BELLOSI, A.; “**Oxidation behaviour of alumina-silicon carbide nanocomposites**”, *Journal of Material Science*, v. 33, p. 3823-3830, (1998)
- [66] ZANOTTO, E.D. & MIGLIORI JR., A.R.; “**Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução**”, *Revista Cerâmica*, 37(247), p. 7-15, (Jan/Fev, 1991)
- [67] CALLISTER JR., W.D.; “**Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**”, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, p. 282-283, (2002)
- [68] HASSELMAN, D.P.H.; “**Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics**”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 15(11), p. 600-604, (1969)
- [69] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K. & UHLMANN, D.R.; “**Introduction to Ceramics**”, 2^o ed., *John Wiley & Sons*, New York, p. 816-830, p. 913-964, (1976)
- [70] TORRECILAS, R.; MOYA, J.S.; DE AZA, S.; GROS, H. & FANTOZZI, G.; “**Microstructure and mechanical properties of mullite-zirconia reaction-sintered composites**”, *Acta Metallurgical*, 41(6), p. 1647-1652, (1993)
- [71] PADILHA, A.F. & AMBRÓSIO F^o, F.; “**Técnicas de Análise Microestrutural**”, *Hemus Editora Ltda.*, p. 107, (1985)

- [72] SINGHAL, S.C.; **“Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide”**,
Journal of Materials Science, New York, v. 11, p. 1246-1253, (1976)