

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E  
TRIBOLÓGICA DO COMPÓSITO  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

Vanderlei Ferreira

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de “Mestre em Ciências” na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2001

Para meus pais,  
**Nereide e Vanderlei**  
e minha esposa,  
**Ivana**

## Quase

Um pouco mais de sol - eu era brasa,  
Um pouco mais de azul - eu era além.  
Para atingir, faltou-me um golpe de asa...  
Se ao menos eu permanecesse aquém...

Assombro ou paz? Em vão... Tudo esvaído  
Num baixo mar enganador de espuma;  
E o grande sonho despertado em bruma,  
O grande sonho - ó dor! - quase vivido...

Quase o amor, quase o triunfo e a chama,  
Quase o princípio e o fim - quase a expansão...  
Mas na minh'alma tude se derrama...  
Entanto nada foi só ilusão!

De tudo houve um começo... e tudo errou...  
- Ai a dor de ser-quase, dor sem fim... -  
Eu falhei-me entr os mais, falhei em mim,  
Asa que se elançou mas não voou...

Momentos de alma que desbaratei...  
Templos aonde nunca pus um altar...  
Rios que perdi sem os levar ao mar...  
Ânsias que foram mas que não fixei...

Se me vagueio, encontro só indícios...  
Ogivas para o sol - vejo-as cerradas;  
E mãos de herói, sem fé, acobardadas,  
Puseram grades sobre os precipícios...

Num ímpeto difuso de quebranto,  
Tudo encetei e nada possuí...  
Hoje, de mim, só resta o desencanto  
Das coisas que beijei mas não vivi...

.....

Um pouco mais de sol - e fora brasa,  
Um pouco mais de azul - e fora além.  
Para atingir, faltou-me um golpe de asa...  
Se ao menos eu permanecesse aquém...

Mário de Sá-Carneiro, nascido no fim do século XIX.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. José Carlos Bressiani pela orientação deste trabalho.

Ao amigo e companheiro, Doutorando Luís Antônio Genova, pelo grande incentivo, pelas proveitosas discussões, sugestões e pela experiência transmitida.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora, pelas proveitosas discussões, sugestões e pelo estímulo para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vassyl Izkevskiy, pelas proveitosas discussões e sugestões dadas durante a elaboração deste trabalho.

À Profa. Dra. Ana Helena Bressiani, pelo incentivo e participação na elaboração deste trabalho.

Ao Doutorando Carlos Henrique da Silva, pelas proveitosas discussões e sugestões dadas durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Deniol Katsuki Tanaka, pelo ensinamento do conceito do ideal libertário em pesquisar.

Ao “Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - ipen–cnen”, ao “Laboratório de Fenômenos de Superfície” da Escola Politécnica da USP, e ao “Laboratório de Materiais”, LabMat - Centro Tecnológico da Marinha, pela utilização dos equipamentos.

Ao M.Sc. Gilberto Hage Marcondes, pelo auxílio na análise de imagens.

A todos técnicos e pesquisadores do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CNEN/SP.

Aos companheiros Carlão, Rosa, Juja, Cris e Márcia, pelas proveitosas discussões.

# PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

Vanderlei Ferreira

## Resumo

Neste trabalho foi investigado o processamento e propriedades mecânicas e tribológicas do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  com o objetivo de desenvolver um compósito cerâmico com melhores propriedades do que a alumina pura. Como material para comparação foi utilizado a alumina que é uma cerâmica tradicionalmente aplicada onde é necessária elevada resistência mecânica e ao desgaste. A composição  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,5\%\text{wtY}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{wtNbC}$ , que origina o compósito, passou por moagem e mistura em moinho tipo atritor e secagem em evaporador rotativo. O pó obtido foi caracterizado quanto a distribuição granulométrica e morfologia. A alumina seguiu a rota tradicional de moagem e mistura em moinho de bolas, secagem em spray dryer; e mesma caracterização realizada para o compósito. Foi realizado estudo da sinterização em dilatômetro para os dois materiais com intuito de determinar as condições ideais de sinterização. Por meio de prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a frio foram confeccionadas amostras na forma de discos e pinos. Os materiais densos foram obtidos por sinterização normal sendo que a alumina ao ar e o compósito em atmosfera de argônio. As fases formadas no dois materiais foram determinadas por difração de raios X. As microestruturas foram estudadas em microscópio eletrônico de varredura nas superfícies polidas e atacadas. Entre as propriedades mecânicas foram medidas o módulo elástico, a dureza e a tenacidade à fratura por meio de impressões Vickers. O compósito desenvolvido apresentou valores superiores em todas estas propriedades em relação a alumina. O estudo do comportamento tribológico foi realizado por meio do deslizamento de pinos, com extremidade cônica, de alumina e do compósito cerâmico sobre discos de alumina. Os ensaios foram realizados com a velocidade de 0,4m/s e com carregamento, por meio de peso morto, de 10N sob diferentes níveis de umidade relativa ( 26,8; 48 e 76,3%). O coeficiente de atrito cinético médio, assim como a taxa de desgaste, diminuiu em todos os ensaios com o aumento da umidade relativa, para os dois materiais. Este comportamento foi relacionado com a formação de uma camada na interface de contato entre as superfícies do pino e do disco de hidróxido de alumínio. O compósito demonstrou maior resistência ao desgaste em todas as condições tribológicas estudadas. O compósito cerâmico desenvolvido claramente possui boas perspectivas como um novo material cerâmico em importantes aplicações técnicas.

# PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC COMPOSITE

Vanderlei Ferreira

## Abstract

In the present work processing, and mechanical and tribological properties of a ceramic composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC were investigated in order to develop a ceramic material with superior properties. Alumina was chosen as a reference since it is a traditional ceramic material for applications where elevated mechanical properties and wear resistance are required. The composition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.5 wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 wt%NbC was prepared by attrition milling followed by drying in a rotaevaporator. The resulting powder mixture was characterized for granulometry and powder particles morphology. Alumina was processed according to the traditional route of ball milling followed by passing through a spray drier, and the processed powder was then characterized the same way as the composite. Dilatometry was accomplished for both materials in order to define the ideal sintering conditions. Samples with the shape of discs and pins were compacted by uniaxial pressing followed by cold isostatic pressing. Densification was achieved by sintering in air and in argon for alumina and the composite, respectively. Phase composition of sintered materials was studied by X-ray diffraction (XRD). Microstructure was investigated by means of scanning electron microscopy (SEM) on polished and etched surfaces. Materials were also characterized for a number of mechanical properties, in particular for Young modulus, hardness, and fracture toughness by Vickers indentation method. The developed composite exhibited superior mechanical properties as compared to alumina. Tribological behavior was investigated by means of a sliding pin on disk test with pins of a conical shape prepared both from alumina and the composite, and an alumina disk. Tests were performed with the sliding speed of 0.4 m/s and 10N load under varying humidity conditions (26.8; 48, and 76.3%). Both the mean coefficient of friction and the wear rate diminished in all tests with the increase of humidity for both materials. Such behavior was attributed to a aluminum hydroxide layer formation between the pin and the disk surfaces. The developed composite exhibited better wear resistance under all tribologic conditions studied. The developed ceramic composite obviously has good perspectives as a new material for a variety of important technical applications.

---

I. Introdução.....	1
II. Revisão bibliográfica.....	4
II.1 Óxido de alumínio.....	4
II.1.1 Introdução.....	4
II.1.2 Nomenclatura dos óxidos, hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio.....	5
II.1.3 Obtenção da alumina policristalina – sinterização.....	9
II.3.1 O efeito do MgO na sinterização da alumina.....	10
II.2 Compósitos cerâmicos de matriz de alumina.....	13
II.2.1 Introdução.....	13
II.2.2 Interface matriz/partículas.....	18
II.2.3 Mecanismos de tenacificação.....	22
II.2.3.1 Mecanismo de deflexão de trinca.....	22
II.2.3.2 Mecanismo de ponte na trinca.....	23
II.2.3.3 Mecanismo de tensão residual.....	25
II.3 Tribologia em cerâmicas.....	29
II.3.1 Introdução.....	29
II.3.2 Conceitos preliminares.....	30
II.3.3 Mecanismos de desgaste.....	31
II.3.4 Atrito/desgaste.....	36
II.3.5 Efeito da umidade.....	43
III. Procedimento experimental.....	54
II.1 Materiais.....	54
II.2 Métodos.....	54
III.2.1 Análise dos pós.....	57
III.2.1.2 Distribuição de tamanho médio de partículas.....	57
III.2.1.3 Morfologia das partículas.....	58
III.2.1.4 Superfície específica.....	59
III.2.2 Estudo da sinterização por dilatométrica.....	61
III.2.3 Conformação dos materiais.....	62
III.2.4 Sinterização dos corpos de prova.....	63
III.2.5 Análise das amostras sinterizadas.....	63
III.2.5.1 Determinação da densidade.....	64

---

III.2.5.2 Difração de raios X.....	65
III.2.5.3 Ceramografia.....	66
III.2.5.4 Determinação do módulo elástico.....	68
III.2.5.5 Determinação da dureza.....	69
III.2.5.6 Determinação da tenacidade à fratura.....	70
III.2.5.7 Ensaio tribológicos.....	72
IV Resultados e discussão.....	76
IV.1 Análise dos pós de partida.....	76
IV.1.1 Análise química.....	76
IV.1.2 Análise morfológica.....	78
IV.1.3 Análise da distribuição granulométrica e superfície específica.....	79
IV.2 Análise dos pós processados.....	81
IV.2.1 Análise morfológica.....	81
IV.2.2 Análise da distribuição granulométrica e superfície específica.....	85
IV.3 Estudo da sinterização por dilatométrica.....	87
IV.4 Determinação da densidade aparente e da perda de massa.....	92
IV.5 Caracterização microestrutural.....	93
IV.5.1 Determinação das fases por difração de raios X.....	93
IV.5.2 Ceramografia.....	94
IV.6 Módulo Elástico.....	97
IV.7 Dureza.....	99
IV.8 Tenacidade à fratura.....	102
IV.9 Atrito e desgaste.....	106
V. Conclusões.....	124
Anexo 1.....	Teoria de Hertz- algumas considerações

## I. Introdução

A utilização de materiais cerâmicos como componentes estruturais, ou de engenharia, teve início a partir dos anos trinta, consolidando-se na época da segunda guerra mundial, com emprego de cerâmicas à base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana, e também como material de ferramenta de corte, devido ao valor estratégico do tungstênio na época e a potencialidade das cerâmicas no aumento da taxa de usinagem [ 1-3 ].

Desde a década de quarenta os materiais cerâmicos vêm experimentando uma contínua evolução e ampliação do campo de sua aplicação, já sendo amplamente utilizados em uma grande e variada quantidade de dispositivos. Alguns exemplos de aplicação para cerâmicas estruturais de elevada resistência ao desgaste são listados a seguir, tais como, rotores de motor turbo, pás de turbina, selos mecânicos, anéis de trefilas, válvulas, rolamentos e outros [ 3,4 ].

Além da elevada resistência ao desgaste, as cerâmicas se destacam como material para ferramenta de corte devido a possibilidade de sua utilização em altas velocidades de usinagem. Elas podem ser classificadas em dois grupos: no primeiro se enquadram as cerâmicas à base de óxidos metálicos de alumínio e zircônio, e no segundo cerâmicas não-óxidas, nitreto e carbeto de silício, as cerâmicas covalentes.

A alumina foi considerada como material para ferramenta de corte em 1905, aproximadamente vinte anos antes do aparecimento do metal duro. Patentes baseadas nesta tecnologia foram registradas na Inglaterra e Alemanha por volta de 1912. Entretanto, a resistência mecânica e a tenacidade eram inadequadas para aplicações comerciais até que melhorias nas técnicas de processamento permitiram

seu emprego na usinagem de metais. Cerâmicas à base de nitreto de silício têm sido utilizadas como ferramenta de corte desde o princípio de 1980 [1,5].

Materiais cerâmicos têm sido alvo de crescente interesse em aplicações tribológicas, como pode ser visto pelo número crescente de publicações. A palavra tribologia vêm do grego **tribox** - esfregar, atritar-, e foi utilizada pela primeira vez em 1966 na Inglaterra em relatório do *Committee of the British Department (Ministry) of Education and Science* [6].

Compósitos cerâmicos à base de alumina têm sido bastante empregados como componentes de alta tecnologia. Visando a melhoria das propriedades mecânicas e da resistência ao desgaste da alumina, uma família de compósitos têm sido desenvolvida, e em função das oportunidades de mercado, intensamente ampliada e estudada. Dentre estes materiais destacam-se  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_{\text{whiskers}}$ , e mais recentemente o carbeto de silício tem sido adicionado a alumina na forma de plaquetas ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_p$ ) por requererem menor cuidado de manuseio.

Os esforços em pesquisa e desenvolvimento de compósitos cerâmicos por meio da utilização de reforço por dispersão de partículas têm resultado em um significativo aumento nos valores de tenacidade [ 7 ].

Insertos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os mais baratos dentre os cerâmicos, e a adição de TiC à alumina propicia aumento de dureza com conseqüente melhoria na resistência ao desgaste, mas torna o processamento mais complexo.

A possibilidade de utilização de outros materiais como reforço, por exemplo carbeto de nióbio, tem sido estudada [8]. Este material possui características semelhantes ao carbeto de titânio quando adicionado à alumina [9], já amplamente

utilizado em ferramentas de corte. Como a maioria das jazidas mundiais de nióbio (72%) estão em território brasileiro [10], o grupo de cerâmicas do IPEN vêm estudando o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  nos seus diversos aspectos, visando sua utilização em aplicações onde é necessária a resistência ao desgaste. Neste trabalho o objetivo é obter e avaliar o comportamento mecânico da alumina e do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , bem como avaliar o comportamento tribológico no deslizamento entre pares  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## II Revisão Bibliográfica

### II.1 Óxido de alumínio

#### II.1.1 Introdução

Dentre os óxidos metálicos o de alumínio (alumina) é um dos mais estudados, em grande parte nos últimos anos, visando aplicações tribológicas.

A alumina-alfa apresenta caráter predominantemente iônico e possui estrutura cristalina hexagonal. A estrutura cristalina do corundum ( $\alpha$ -alumina) é descrita como tendo ânions  $O^{2-}$  arranjados num empacotamento hexagonal, no qual dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions de  $Al^{3+}$ , ficando desta forma rodeados por seis ânions  $O^{2-}$ [11]. Na figura II.1a é apresentada a estrutura hexagonal do corundum. Os íons de oxigênio encontram-se nas camadas A e B, na camada C encontram-se os íons de alumínio e os sítios desocupados, vacâncias [12]. Existem apenas dois sistemas de escorregamento numa estrutura hexagonal, localizados no plano basal e prismático; e são apresentados na figura II.1b [12]. Monocristais de alumina podem deformar-se plasticamente a partir de  $1100^{\circ}C$  por meio de escorregamento no plano basal. Em elevadas temperaturas (  $1700^{\circ}C$  ) pode ocorrer também escorregamento no plano prismático. Outros sistemas de escorregamento podem ser acionados quando tensões muito altas são aplicadas em temperaturas mais baixas [12,13,14].

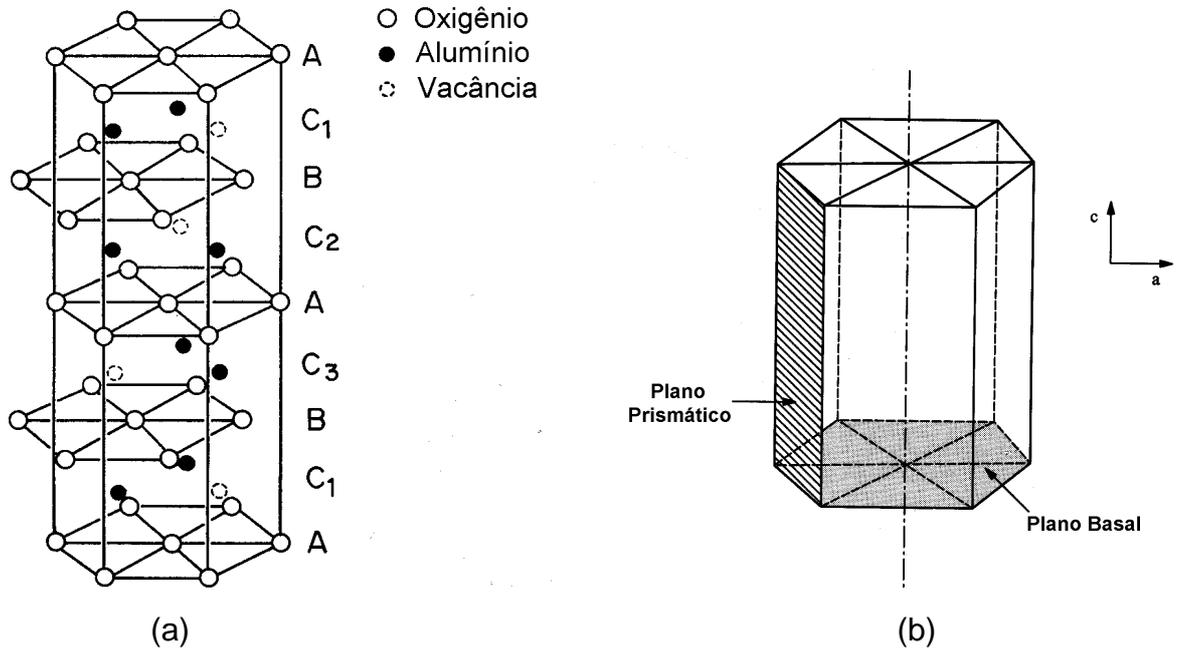


Figura II.1 - (a) Estrutura de célula hexagonal da  $\alpha$ -alumina e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal.

Além da estabilidade química, o caráter da ligação predominante iônico em uma estrutura cristalina, com poucos sistemas de escorregamento, faz com que a alumina-alfa possua como característica intrínseca dureza e módulo elástico elevados. Devido a esta combinação de propriedades, este é o material utilizado como matriz no compósito cerâmico estudado neste trabalho.

### II.1.2 Óxidos, hidróxidos e tri-hidroxidos de alumínio

Normalmente, no processo de obtenção do óxido de alumínio utiliza-se como material de partida hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio.

O alumínio, o oxigênio e o hidrogênio podem formar três compostos cristalinos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Para o óxido de alumínio a única fase estável,

dentre as sete existentes, ocorre na estrutura cristalina do corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Existem duas formas cristalinas de hidróxidos de alumínio: diásporo ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ) e boehmita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), e mais três formas cristalinas de tri-hidróxidos: bayerita ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ), gibbsite ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) e a nordstrandita ( $\text{Al(OH)}_3$ ) [15].

O diásporo e o corundum ( $\alpha$  - alumina) são minerais conhecidos desde o início do século dezenove e a boehmita foi sintetizada pela primeira vez em 1920 [16].

Na tabela II.1 são apresentadas as diferentes formas cristalográficas da alumina e suas densidades.

Tabela II.1 – Fases cristalográficas e densidades da alumina

Forma	Sistema Cristalino	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
$\alpha$	Hexagonal	3,98
$\delta$	Ortorrombico/Tetragonal	3,2
$\eta$	Cúbico	2,5 – 3,6
$\gamma$	Tetragonal	3,2
$\kappa$	Hexagonal	3,1 – 3,3
$\theta$	Monoclinico	3,56
$\chi$	Cúbico/Hexagonal	3,0

A figura II.2 mostra a seqüência de transformação da decomposição térmica dos tri-hidróxidos e hidróxidos de alumínio para as aluminas [15].

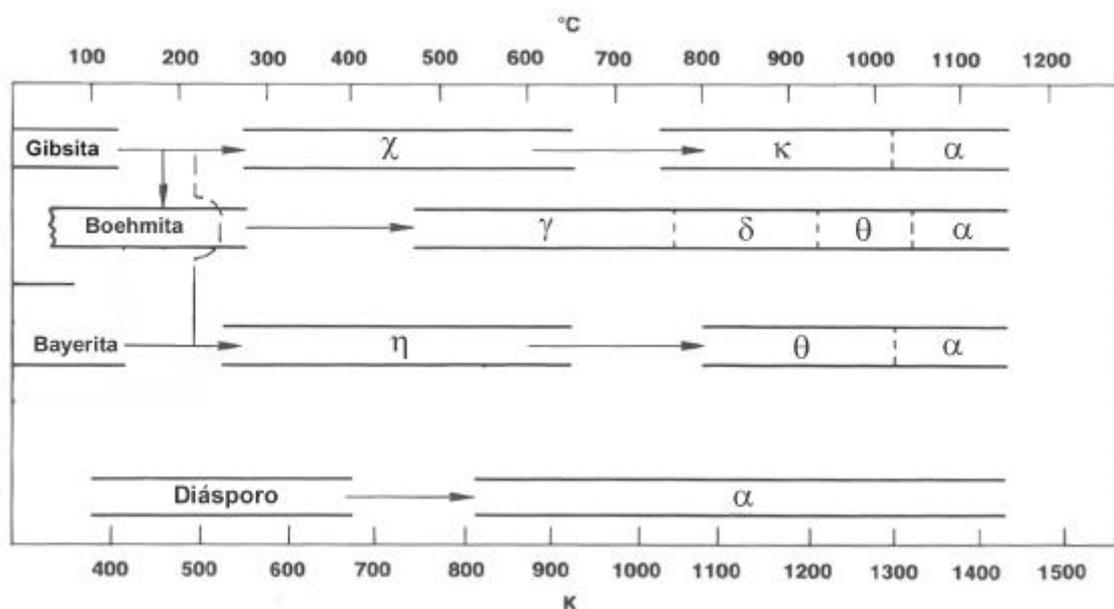
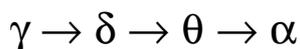


Figura II.2 – Seqüência de transição das aluminas [15].

Por meio de figura II.2, conclui-se que a transformação depende do material de partida e que em temperaturas acima de 1050 °C a única fase termodinamicamente estável é a  $\alpha$ -alumina.

Portanto o produto final da calcinação dos hidróxidos em temperaturas acima de 1050 °C é a  $\alpha$ -alumina. Por exemplo para conversão total da gibbsite, o mais abundante dos tri-hidróxidos, em alumina-alfa são necessárias temperaturas de aproximadamente 1050 °C. Esta reação acarreta uma perda de massa de 33% e um aumento de densidade de 2,42 para 3,98 g/cm<sup>3</sup>. O entendimento das relações entre estrutura e propriedades dos hidróxidos calcinados propiciou uma rápida expansão comercial destes materiais, tornando a alumina um material abundante e de baixo custo [13,17].

Wilson e McConnell [18] mostraram que partindo-se da boehmite a seqüência de transformação da alumina de 750 à 1050 °C é:



Dentre as fases apresentadas na tabela I.1, as que têm maior aplicação tecnológica são as fases beta, gama e alfa. Devido suas propriedades elétricas a alumina-beta têm grande utilização como eletrólito sólido, pois se apresenta como condutor iônico [19]. Em função de sua elevada área de superfície específica (100 – 200 m<sup>2</sup>/g ) a alumina-gama encontra grande aplicação como catalisador [20]. A alumina-alfa é utilizada em uma enorme variedade de aplicações em função de suas propriedades intrínsecas, como excelente estabilidade química, alta refratariedade e elevada dureza, permitindo sua utilização em diversas aplicações tribológicas [21] e como matriz de materiais compósitos.

Na tribologia muitos trabalhos apontam forte influência da umidade e também da água no comportamento tribológico da alumina, devido a formação de hidróxido de alumínio nas superfícies em contato [24-28]. Devido a isto apresenta-se a reação entre a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a H<sub>2</sub>O, que pode ser representada como:



O diagrama de equilíbrio do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O é apresentado na figura II.3. Esse diagrama foi construído a partir dos resultados experimentais de Kennedy [29] e Neuhaus e Heide [30].

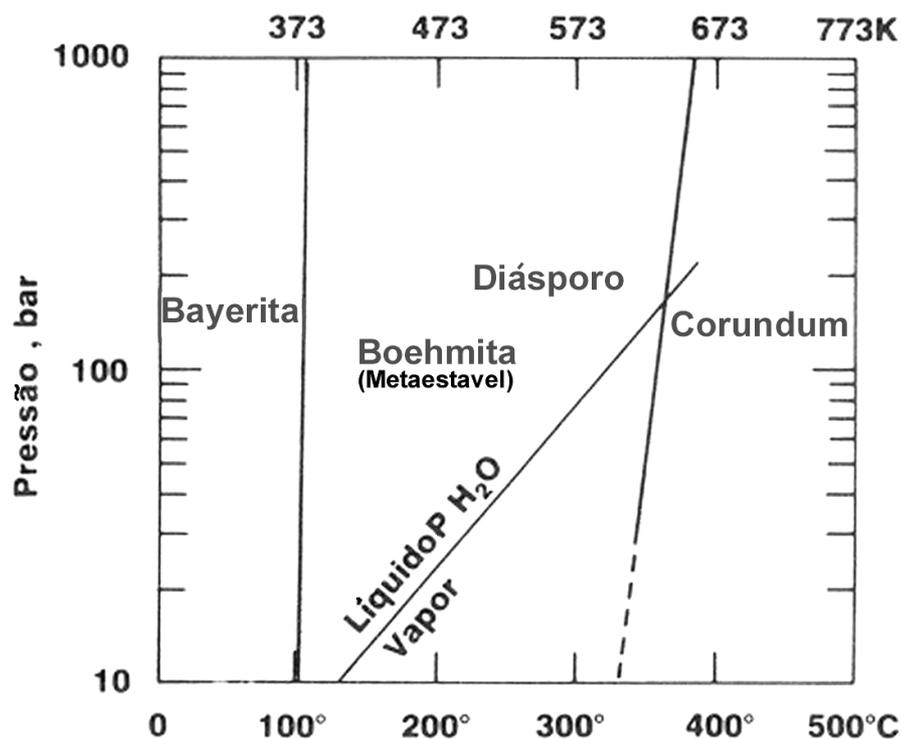


Figura II.3 - Diagrama de equilíbrio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O [15].

O diagrama de equilíbrio das fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O mostra que a elevadas pressões os hidróxidos são estáveis, ocorrendo a formação de bayerita em baixa temperatura, e diásporo e boehmita a partir de 100°C.

### II.1.3 Obtenção de Alumina policristalina – sinterização

Com a finalidade de produzir peças com densidades elevadas, próximas da densidade teórica, de microestrutura homogênea e refinada, a sinterização de alumina têm sido intensamente estudada, ampliando deste modo o leque de suas aplicações. Muitas pesquisas concentram esforços para se evitar o crescimento exagerado de grãos, que ocorre no último estágio de sinterização. Como resultado dessas pesquisas consagrou-se a adição de MgO (óxido de magnésio) à alumina

como um eficiente inibidor do crescimento exagerado de grãos [31-33]. A presença de íons com valência diferente aos da matriz (íons aliovalentes) influencia o processo de difusão no estado sólido [34, 35], causando um efeito benéfico na sinterização da alumina.

Vários trabalhos têm sido publicados em relação a forma e aos mecanismos de atuação destes aditivos, suas respectivas influências na taxa de sinterização, densidade, crescimento de grão e na resistência mecânica da alumina sinterizada. Além do MgO, também destacam-se como aditivos NiO, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34, 36-38].

### **II.1.3.1 O efeito MgO na sinterização da alumina**

A descoberta do forte efeito de adições de MgO na microestrutura da alumina sinterizada iniciou-se na década de 50 do século passado, nos laboratórios da General Electric Company. Segundo Bennison e Harmer [39], até 1988 haviam sido publicados mais de 60 artigos sobre o tema, indicando o grande interesse científico sobre o assunto. Até hoje existe considerável controvérsia em torno deste tópico, devido as várias interpretações sobre os mecanismos de atuação desta dopagem.

A alumina sinterizada sem magnésia, exibe uma microestrutura com grande número de poros intragranulares e um acentuado crescimento anormal de grãos. Estes poros praticamente impossíveis de serem removidos, prejudicam as propriedades mecânicas e tornam a alumina opaca.

Coble [31] mostrou que adicionando aproximadamente 0,25% em peso de magnésia à alumina e, sinterizando-se em torno de 1900°C em atmosfera de

hidrogênio, obtêm-se uma alumina densa sem os poros intragranulares, tornando-a não completamente transparente mas translúcida, permitindo desta maneira sua utilização em aplicações ópticas. Este processo patenteado, recebeu o nome de Lucalox, *transLUCent ALuminum OXide* [40]. Resultados similares foram obtidos posteriormente fazendo-se a sinterização à vácuo ou em atmosfera de gases solúveis, como o oxigênio. Gases como nitrogênio, ar, hélio e argônio dificultam a densificação total, devido a pressão do gás entrar em equilíbrio com a pressão interna dos poros [41].

O efeito da magnésia na microestrutura da alumina é facilmente demonstrável, entretanto, o completo entendimento dos mecanismos atuantes ainda é motivo de controvérsia. O efeito da dopagem de MgO na  $Al_2O_3$  pode ser visualizado na figura II.4. Na figura II.4A, nota-se a grande quantidade de poros intragranulares e o crescimento anormal de grãos, e na figura II.4B a microestrutura mais refinada.

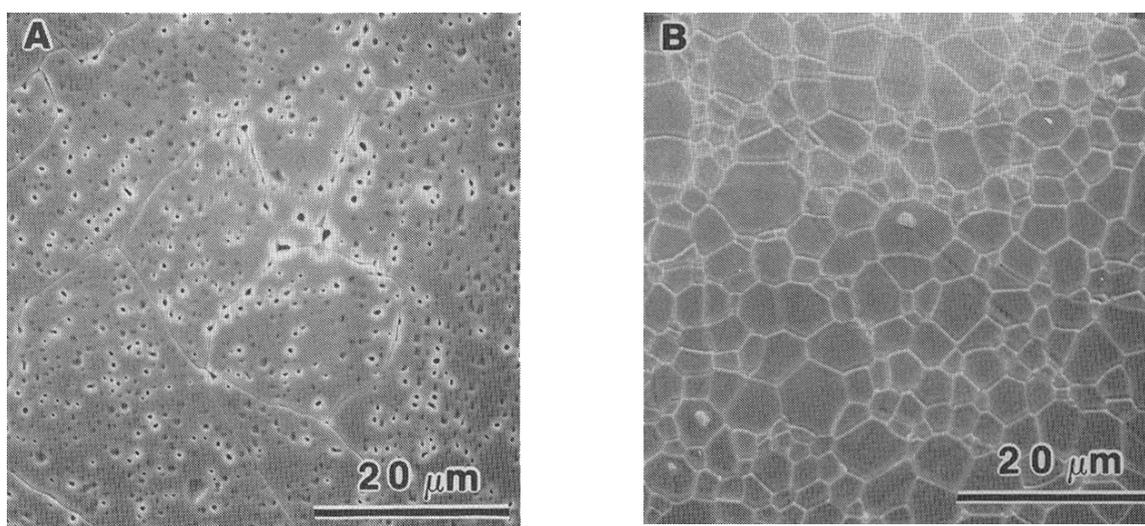


Figura 4 – Microestrutura da alumina, (A) sem adição de MgO e (B) dopada com MgO [39].

Coble [31] sugeriu quatro mecanismos que possivelmente estariam conduzindo ao fenômeno observado:

1. Como resultado do excesso de MgO, além do limite de solubilidade na alumina, a precipitação de partículas de segunda fase de espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) dificulta o movimento dos contornos de grão.

2. Estando em solução sólida, o MgO se concentraria nas regiões de contornos diminuindo sua mobilidade. Os poros então permaneceriam anexados aos contornos e poderiam ser eliminados durante o processo de densificação.

3. Alteração na geometria dos poros, devido a mudança nos valores entre a relação energia de superfície e energia de contornos.

4. O MgO em solução sólida acarretaria aumento da taxa de densificação em relação a taxa de crescimento de grão, facilitando o transporte de oxigênio ao longo dos contornos de grão.

Mais tarde, Heuer [42] acrescentou a quinta possibilidade:

5. A adição da magnésia aumenta a taxa de difusão na superfície dos grãos da alumina, aumentando por sua vez a mobilidade dos poros.

Apesar de mais de um mecanismo poder atuar ao mesmo tempo, durante as décadas de 70 a 90 foram despendidos inúmeros esforços para medir parâmetros fundamentais, necessários para apoiar ou excluir um mecanismo em particular [39].

Para minimizar o crescimento anormal de grãos, possibilitando a comparação das propriedades mecânicas e tribológicas do material monolítico ao compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzida foi dopada com 500 ppm de magnésia.

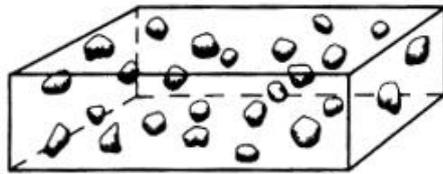
## II.2 Compósitos cerâmicos de matriz de alumina

### II.2.1 Introdução

Compósitos cerâmicos de matriz de alumina têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do material monolítico, visando melhor desempenho em condições de maior severidade.

Os compósitos cerâmicos podem ser classificados pela forma da inclusão. Na figura II.5 são apresentados os tipos de inclusões normalmente utilizados em compósitos cerâmicos com matriz de alumina [23].

Estas inclusões podem ser subdivididas em três grupos, conforme é apresentado na figura II.6. O primeiro grupo é caracterizado por inclusão cerâmica que possui transformação de fase cristalográfica, como exemplo a transformação martensítica da zircônia tetragonal para monoclinica, que causa aumento de volume e, deste modo reforço na matriz, durante propagação de trinca [5,13]. O segundo grupo é caracterizado por uma fase estável não reativa com a matriz e pode estar na forma de partículas, whiskers ou plaquetas. No caso de compósitos de matriz de alumina utiliza-se também reforço na forma de fibras [12,23]. O terceiro grupo é composto por inclusões que reagem com a matriz formando outra fase, como exemplo a adição de ítria a alumina formando o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [12, 23, 27, 43]. Neste trabalho o material de estudo está contido no segundo e no terceiro grupos, devido a uma pequena adição de ítria ao compósito alumina/carbeto de nióbio.

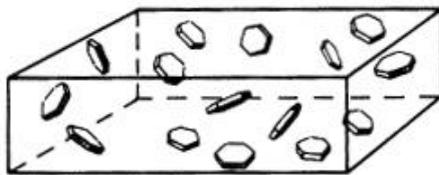
**PARTÍCULAS**

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -diamante;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC;

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC; ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiB<sub>2</sub>

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -(TiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrO<sub>2</sub>

**PLAQUETAS**

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC

**WHISKERS**

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - SiC

Figura II.5 – Formas e tipos de inclusões cerâmicas adicionadas a alumina na formação de compósitos cerâmicos [23].

Na tabela II.2 são apresentados os valores de tenacidade à fratura e dureza do material monolítico e dos compósitos cerâmicos com matriz de alumina [23]. Nota-se a influência nessas propriedades mecânicas da adição das inclusões cerâmicas, devido ao reforço à matriz de alumina.

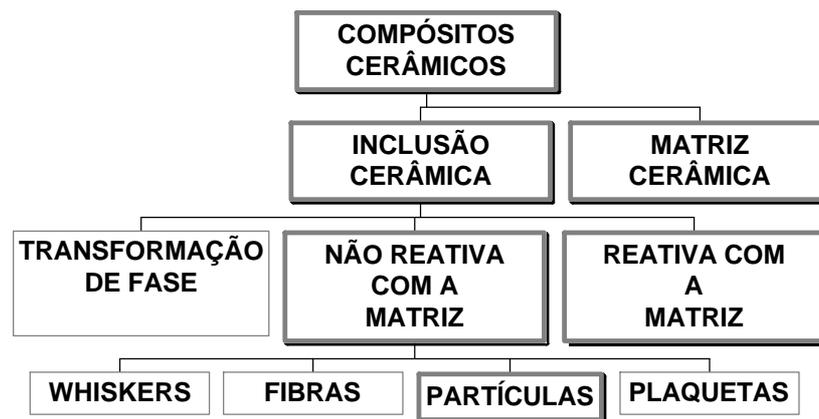


Figura II.6 – Tipos de reforço em compósitos cerâmicos, em destaque os utilizados neste trabalho.

Tabela II.2 – Comparação da dureza e tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos de matriz de alumina e do material monolítico [23].

Material	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura(MPa m <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizada	19	3,5 – 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 30% vol TiC	21	4 – 4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3% vol ZrO <sub>2</sub>	18	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% vol ZrO <sub>2</sub>	17	6-10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% vol SiC <sub>w</sub>	18,5	4,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30% vol SiC <sub>w</sub>	18,7	8,7

O desempenho do compósito cerâmico quanto ao seu comportamento mecânico e também suas características físico-químicas é determinado em grande escala pelas características do reforço.

O carbeto de nióbio possui características semelhantes às do carbeto de titânio, são monocarbeto, isotípicos e cristalizam-se na estrutura cúbica de face centrada [44]. Cada átomo, metal ou carbono, é rodeado por seis vizinhos próximos

da outra espécie atômica na configuração octaédrica, e a estrutura cristalina é apresentada na figura II.7. Entretanto a composição real, dos carbetos de metal de transição, exibe baixa estequiometria, podendo ser representada pela relação  $MC_x$ , em que M representa o metal e x é a razão carbono - metal. Dentro da faixa de  $x=0,5$  a 0,97 a estrutura cristalina não se altera, esta deficiência de carbono é devido a vacâncias de átomos de carbono na rede. A concentração de vacâncias influencia as propriedades relacionadas à força de ligação, como ponto de fusão, constantes elásticas, dureza e o comportamento de deformação plástica em altas temperaturas, assim como as propriedades de transporte relacionadas a defeitos como a condutividade térmica e difusão [45].

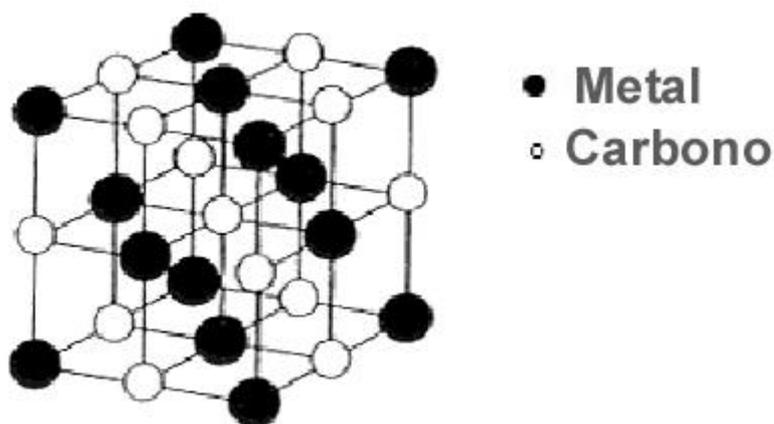


Figura II.7 - Estrutura cristalina do NbC e do TiC [46].

O estudo sobre a adição de partículas de NbC em alumina é muito escasso, e portanto, a discussão sobre o efeito da adição nas propriedades mecânicas é realizada a seguir baseando-se nos compósitos cerâmicos  $Al_2O_3$ -TiC.

Na tabela II.3 são apresentadas algumas propriedades de interesse para utilização do carbetto de titânio e do carbetto de nióbio como reforço da alumina.

Tabela II.3 – Propriedades dos carbeto de nióbio e titânio [23, 47].

carbeto	densidade (g/cm <sup>3</sup> )	estrutura cristalina	temperatura de fusão (°C)	coeficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
TiC	4,9	cfc	3070	8,5
NbC	7,8	cfc	3600	6,7

Apesar do carbeto de nióbio apresentar menor valor de dureza da temperatura ambiente até 800 °C em relação ao carbeto de titânio, a situação se inverte entre 800 e 1200 °C, como pode ser visto na figura II.8 [47]. Este comportamento sugere desempenho semelhante ao do carbeto de titânio em aplicações onde é necessária elevada dureza a altas temperaturas, como por exemplo ferramentas de corte.

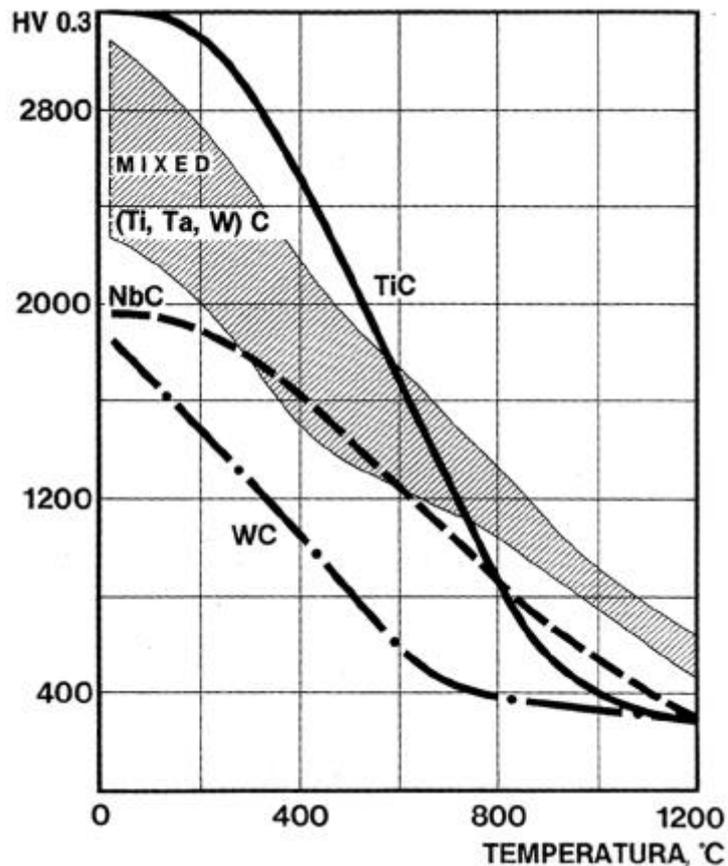


Figura II.8 – Variação da dureza com a temperatura de diversos tipos de carbeto [47].

### II.2.2 Interface matriz/partículas

A melhoria da tenacidade é controlada pela natureza da interface entre a partícula de carbeto e a matriz, e também pelas diferenças de suas propriedades físicas.

Características da interface são determinadas pelas propriedades físicas inerentes a cada uma das fases, ligação química e sua estabilidade. Interfaces também podem ser caracterizadas por rugosidade e homogeneidade química, que são determinadas pelo processamento adotado. Estabilidade química das partículas

adicionadas é um importante fator para a ocorrência do reforço desejado a matriz. Outro importante fator é a ocorrência ou não de formação de fase líquida durante a sinterização. A formação de fase líquida poderá acarretar molhamento da partícula de reforço, modificando muito as propriedades de interface [12, 23, 48].

Na obtenção do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ , por meio de sinterização normal, as condições de interface matriz/partícula como também sua densificação sofrem forte prejuízo devido a severa reação



durante o tratamento térmico [49]. A baixa densidade e as condições de interface acarretam prejuízo das propriedades mecânicas.

Ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) têm sido adicionada com objetivo de melhorar as propriedades de interface, devido a formação de uma camada por solução sólida que modifica os grãos da matriz de alumina, e também pela inibição da formação de gases por reação. O efeito da adição de ítria têm sido estudado em compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  [38, 49] e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  [8].

Apesar do sistema alumina-ítria ainda não ser totalmente entendido [43], acredita-se que três fases intermediárias são formadas:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ou YAG,  $\text{YAIO}_3$  e  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  [50], conforme mostrado na figura II.9 que apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema alumina-ítria. No diagrama as denominações das fases intermediárias estão de acordo com a proposta de Cockayne [50], onde A representa a alumina e Y o ítrio; assim temos,  $\text{Y}_3\text{A}_5$  ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ou YAG), YA ( $\text{YAIO}_3$ ) e  $\text{Y}_2\text{A}$  ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ).

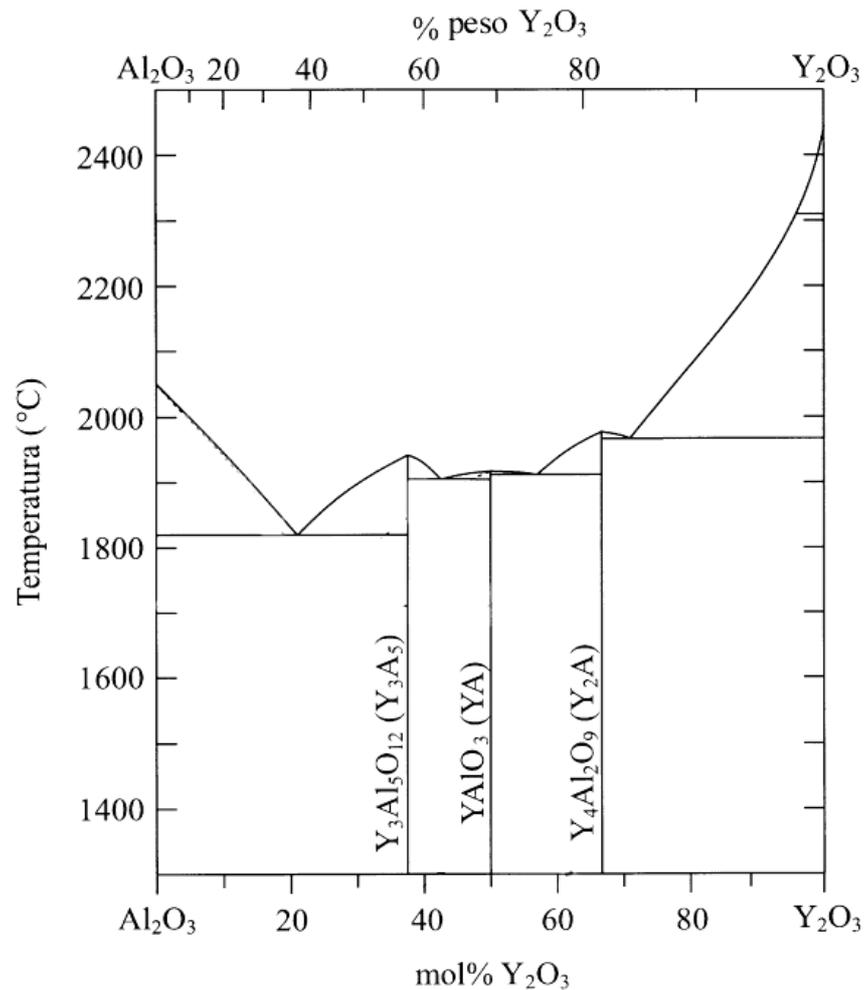


Figura II.9 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema alumina-íttria [51].

De acordo com Cawley e Halloran [52], o limite de solubilidade do ítrio na safira (monocristal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é baixo, 10ppm. Em baixas concentrações, mas acima do limite de solubilidade, têm sido identificada a precipitação da fase YAG nos contornos de grãos na alumina carbeto de titânio [53] e alumina carbeto de nióbio [54].

Pequenas adições de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ao compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, têm comprovado efeito na melhoria da densificação deste material [38], como pode ser visto na figura II.10.

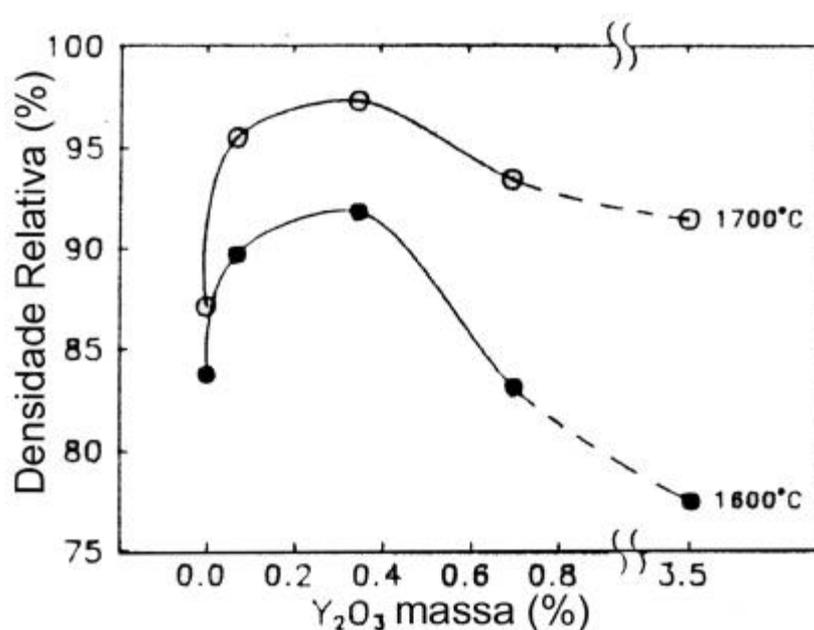


Figura II.10 – Efeito na densificação do composto  $Al_2O_3-TiC$  pela adição de  $Y_2O_3$  [38].

Devido a características do sistema, o efeito da adição de ítria no composto  $Al_2O_3-NbC$  deve ser semelhante ao obtido no  $Al_2O_3-TiC$ . Em recente trabalho [54], foi encontrada por meio de microscopia eletrônica de transmissão e identificada por padrões de difração, a presença de YAG em pontos triplos de grãos; decorrente da adição de 3% em peso de ítria a  $Al_2O_3-NbC$ , como pode ser visto na figura II.11a [54]. Na figura II.11b [54] pode ser visto um grão de NbC envolvido pelo YAG. Nota-se na figura II.11, que antes da cristalização do YAG o líquido presente molhou as superfícies dos grãos da alumina e do carbeto de nióbio, modificando as condições da interface.

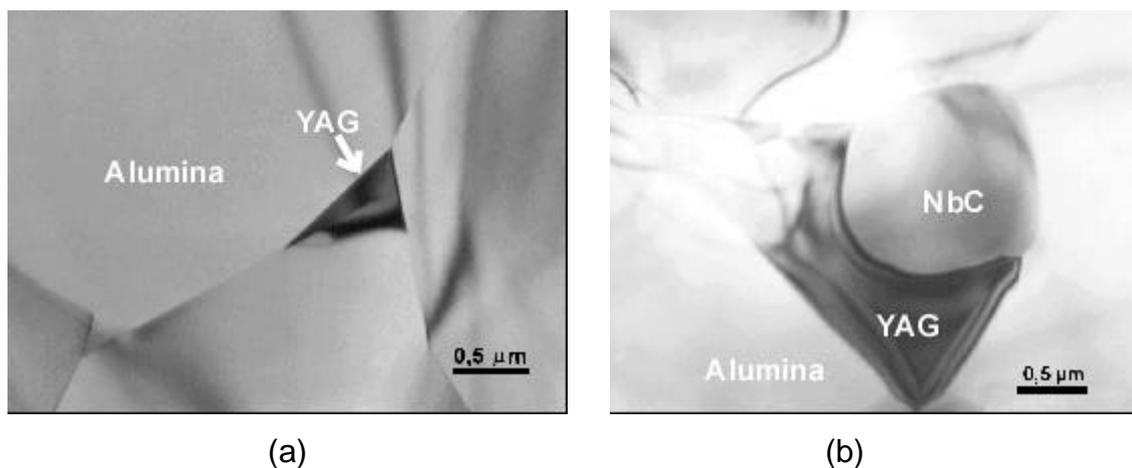


Figura II.11 – Micrografias obtidas por MET do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  com adição de Ítria [54].

### II.2.3 Mecanismos de tenacificação

A importância da diferença das propriedades físicas, como coeficiente de expansão térmica e módulo elástico, está na formação da tensão residual e na consequente concentração de tensão na interface dos grãos. Devido a isto, o desempenho do material quanto a tenacidade tem forte dependência das condições de interface.

#### II.2.3.1 Mecanismo de deflexão de trinca

O modelo de tenacificação, por meio do mecanismo de deflexão de trinca desenvolvido para os compósitos, foi baseado em modelo já existente para materiais monolíticos que possuem anisotropia elástica, como por exemplo a alumina policristalina. A anisotropia elástica é então responsável pela mudança da trajetória da trinca que se propaga pela microestrutura do material policristalino [55]. Quando o

material policristalino é composto por mais de uma fase com diferentes propriedades elásticas como no caso dos compósitos cerâmicos, deflexão de trinca é um importante mecanismo de tenacificação [12, 23, 48].

Nos compósitos cerâmicos, para que a deflexão de trinca seja um mecanismo fortemente atuante, é necessário que a segunda fase possua alto módulo elástico para que a trinca seja defletida para um outro plano. Portanto, é necessária uma forte interface para transferir o carregamento da trinca. O mecanismo de deflexão de trinca depende do volume da segunda fase e de sua forma, entretanto independe do tamanho do grão desta segunda fase [23, 48]. Este mecanismo normalmente está presente em vidros reforçados com SiC, e/ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [55] e nos compósitos alumina-carbeto de titânio [56].

### **II.2.3.2 Mecanismo de ponte na trinca**

Para um material policristalino o efeito da anisotropia elástica dos grãos combinada a anisotropia de expansão térmica pode gerar defeitos nos contornos, como por exemplo microtrincamento nas facetas dos grãos. Este microtrincamento ocorre por causa das trações geradas nas facetas dos grãos, como pode ser visto na representação esquemática na figura II.12 [57]. Nesta figura são apresentadas as tensões geradas na interface de quatro grãos anisotrópicos contidos em uma matriz isotrópica, que exibe propriedades médias de um sólido policristalino.

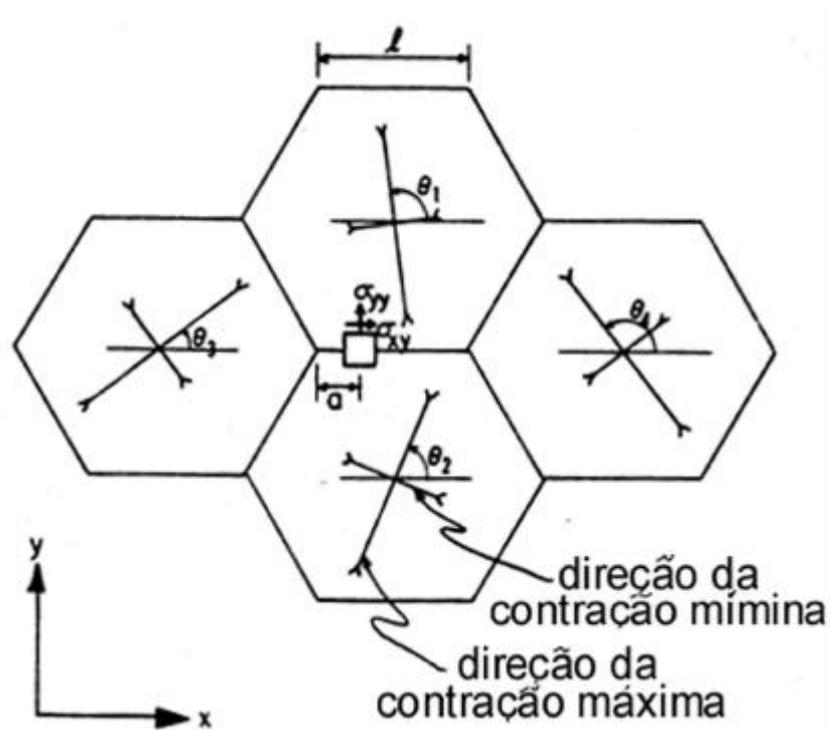


Figura II.12 – Tensões geradas nas facetas de quatro grãos, de tamanho médio  $l$ , com expansão térmica anisotrópica [57].

O aumento da tenacidade devido a perda de energia decorrente da mudança na trajetória da trinca, que deste modo contorna o grão, é apontado como um importante mecanismo de tenacificação em compósitos cerâmicos.

No caso dos compósitos cerâmicos a baixa tenacidade da segunda fase pode melhorar as propriedades mecânicas pelo efeito do mecanismo de ponte na trinca. Pode ocorrer em compósitos quando a interface é fraca, devido a não reação entre a partícula e a matriz, ocasionando defeito no contorno de grão. A trajetória da trinca deve ser defletida ao longo da interface, que possui menor tenacidade, fazendo com que seja produzida ligação por meio de grão, formando uma ponte entre a partes traseira e frontal da trinca. Este mecanismo de tenacificação normalmente está

presente em materiais como o nitreto de silício e compósitos de matriz de alumina [23].

### II.2.3.3 Mecanismo de tensão residual

A diferença entre o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), e do módulo elástico da matriz e da segunda fase resulta na formação de tensão residual em torno das partículas e na matriz, durante o resfriamento após a sinterização [58]. Estas tensões podem causar desvio na trajetória da trinca em torno da partícula, ou reforço por microtrincamento sub-crítico na matriz. É evidente que microtrincamento sub-crítico em alta concentração pode prejudicar a tenacidade do material, se ocorrer coalescência destes defeitos.

Se o coeficiente de expansão térmica da partícula for maior do que o da matriz,  $\alpha_p > \alpha_m$ , durante o resfriamento é gerado um campo de tensões que submete a partícula de segunda fase à tração, gerando uma distribuição de tensão no material. Caso o plano de propagação da trinca esteja próximo da partícula de segunda fase, esta deve ser defletida para o plano da partícula; conforme mostrado na figura II.13 [59]. A trajetória da trinca será determinada pela interface. Se a interface for fraca, a trinca deve percorrer uma trajetória em torno da partícula ou, se a interface for forte, a trajetória da trinca é alterada nas proximidades da partícula. Nos dois casos a trajetória da trinca é modificada até que o plano da trinca esteja numa posição normal ao campo de tensão de tração. Estes mecanismos são observados em compósitos cerâmicos de SiC-TiC e SiC-TiB<sub>2</sub>; onde  $\alpha_p > \alpha_m$  [58].

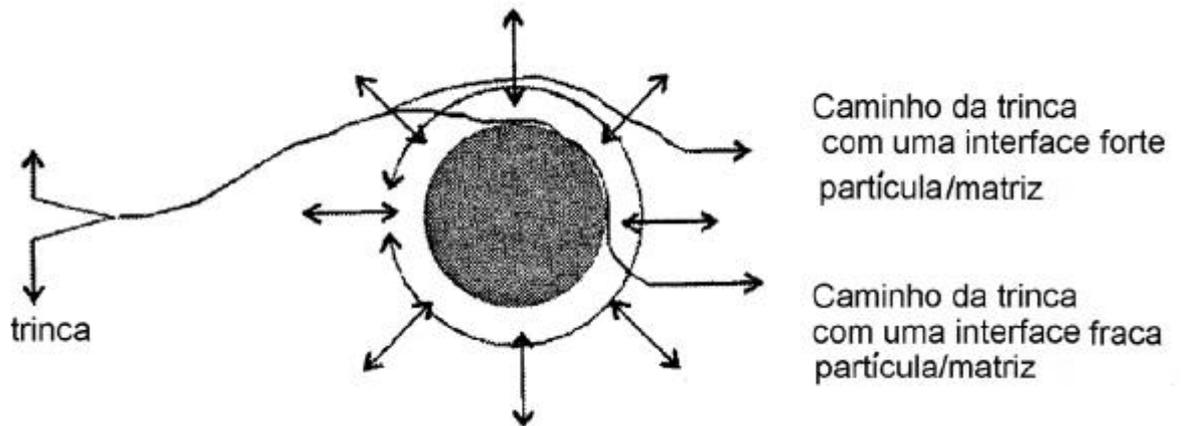


Figura II.13 – Desvio na trajetória da trinca devido ao campo de tensões, gerado por  $\alpha_p > \alpha_m$ ; efeito da interface [59].

Se o coeficiente de expansão térmica da partícula for menor do que da matriz,  $\alpha_p < \alpha_m$ , após o resfriamento a partícula de segunda fase está sobre compressão. A trinca é então atraída para a segunda fase. São criadas tensões compressivas na interface, que aumentam efetivamente a resistência ao cisalhamento da interface partícula/matriz. A tensão circunferencial (hoop stress) de tração desenvolvida pode promover micro-trincamento da matriz [23, 48].

Os mecanismos de tenacificação discutidos, são esquematicamente apresentados na figura II.14 [48].

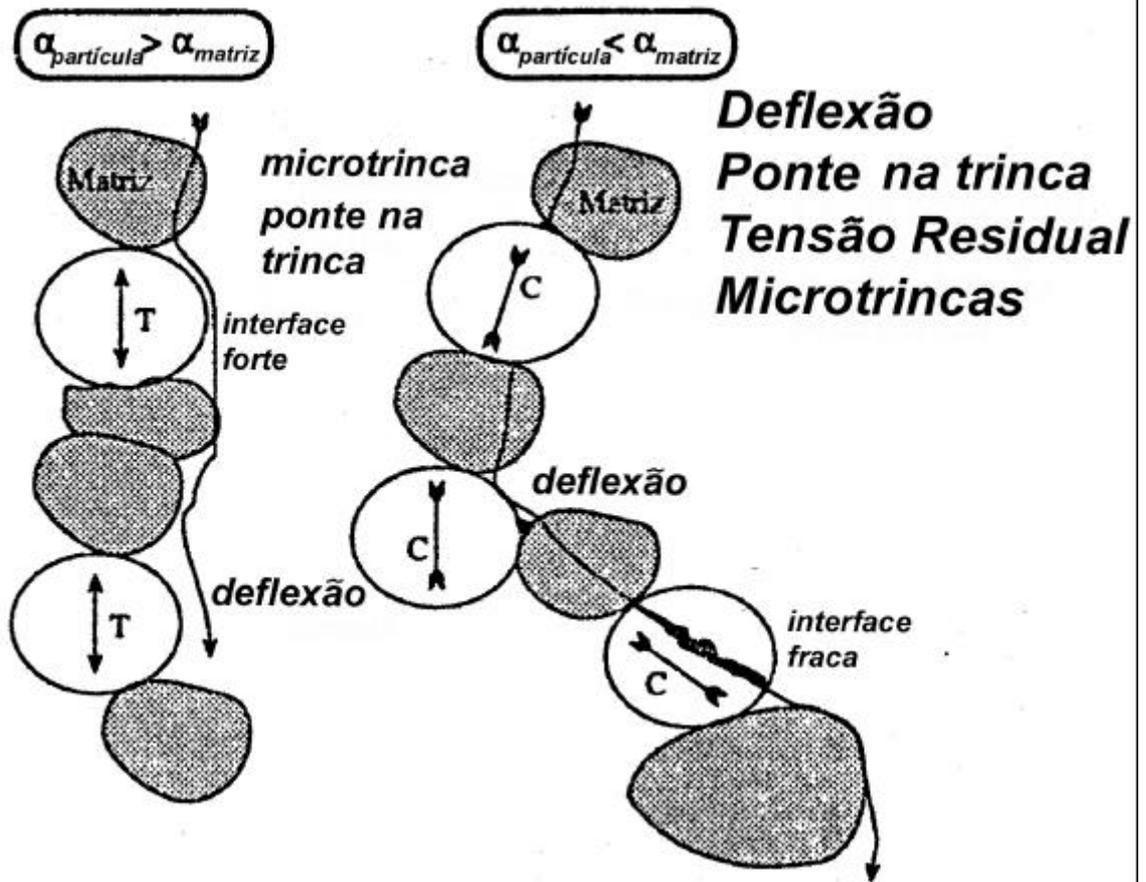


Figura II.14 – Mecanismos de tenacificação nos compósitos cerâmicos [48].

A análise destas tensões residuais na matriz está baseada na tensão hidrostática ( $S_h$ ) gerada em torno da partícula. Para partículas esféricas, a tensão hidrostática pode ser calculada pela seguinte equação II.1 [60].

$$-2S_q = S_h = \frac{(a_p - a_m) \cdot \Delta T}{\frac{(1 + \nu_m)}{2E_m} + \frac{(1 - 2\nu_p)}{2E_p}} \quad \text{II.1}$$

onde  $a$  é o coeficiente de expansão térmica,  $E$  é o módulo elástico,  $n$  é a razão de Poisson,  $DT$  é a faixa de temperatura na qual as tensões não podem ser aliviadas pelo processo de difusão e  $S_q$  é a tensão tangencial na matriz.

Na tabela II.4 são apresentadas algumas propriedades do carbetto de nióbio e da alumina.

Tabela II.4 – Algumas propriedades da alumina [23] e do carbetto de nióbio [47].

propriedade	carbetto de nióbio	alumina
Coef. de exp. Térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	6,7E-6	8,6E-6
Módulo elástico (GPa)	338	380
Razão de Poisson	0,21	0,26

No compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  deve prevalecer o mecanismo de deflexão de trinca, entretanto os mecanismos de trinca em ponte, tensão residual e microtrincas devem estar presentes.

No próximo tópico desta revisão será discutido o tema tribologia em cerâmicas. Devido a escassez de publicações sobre compósitos cerâmicos de partículas, será dado enfoque ao material de matriz e a influência da umidade relativa no seu comportamento.

## **II.3 Tribologia em cerâmicas**

### **II.3.1 Introdução**

Apesar da baixa tenacidade quando comparadas aos metais, as cerâmicas devido a elevados valores de dureza e módulo elástico despertam grande interesse em aplicações onde o desgaste promovido pelo contato mecânico é elevado. Por volta dos anos setenta, o desenvolvimento de cerâmicas com microestruturas mais adequadas proporcionou maiores valores de tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) e possibilitou a ampliação do leque de aplicações desta classe de materiais na engenharia.

Desde então, cerâmicas estruturais avançadas vêm sendo testadas como componentes de motores automotivos, e em uma grande e variada quantidade de outros dispositivos com desempenho superior ao dos metais [21]. Quando as aplicações exigem elevada resistência ao desgaste, estas são chamadas de aplicações tribológicas.

Características intrínsecas do material cerâmico como resistência mecânica, módulo elástico, tenacidade à fratura, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, e características microestruturais devido ao processamento, como tamanho e forma de grão, outras fases, porosidade, tensões residuais, microtrincas entre outras, fazem com que a cerâmica apresente uma enorme complexidade quanto a uma definitiva relação propriedades e resistência ao desgaste, em um determinado tribo-sistema.

### II.3.2 Conceitos preliminares

Um tribo-sistema é composto pelos materiais em estudo, meio ambiente e interface de contato, conforme figura II.15.

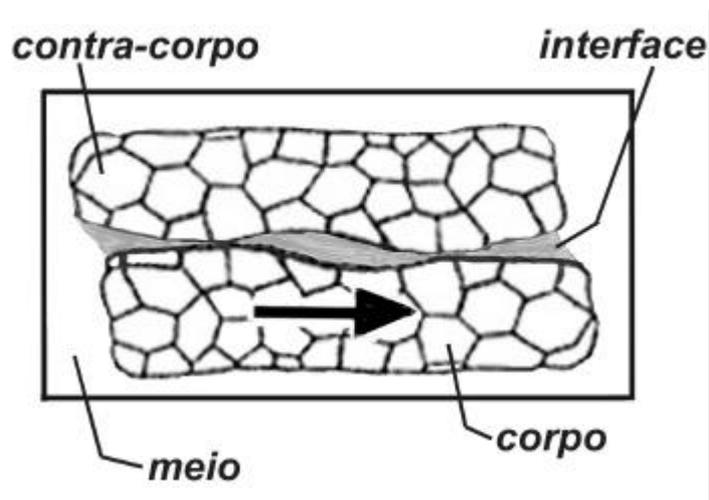


Figura II.15 – Diagrama esquemático de um tribo-sistema, mostrando cerâmicas em deslizamento com um terceiro-corpo na interface.

O desempenho tribológico de cerâmicas normalmente é estudado em abrasão, quando o desgaste ocorre devido a presença de partículas duras, ou em deslizamento entre superfícies que estão em contato [6].

No deslizamento entre pares de mesmo material, muitas vezes estes estudos são realizados em ambiente de ar seco, quando há interesse na investigação do comportamento tribológico no modo de desgaste mecânico. Por outro lado, quando há interesse no estudo da interação química, modo de desgaste triboquímico, os ensaios são realizados em diferentes condições de meio [61, 62].

O comportamento tribológico de cerâmicas têm sido investigado em variadas condições de deslizamento. Estudos sobre a influência do meio ambiente (atmosfera

e temperatura), da carga aplicada, da velocidade de deslizamento, da geometria de contato e da topografia de superfície são comuns na literatura.

As principais respostas do tribo-sistema são atrito e desgaste. Devem ser considerados como parâmetros que descrevem o estado do contato entre os corpos e não como propriedades dos corpos em contato [63].

A análise tribológica deve considerar modificações nas superfícies dos materiais em contato, e no meio interfacial. A formação de camadas ou filmes entre as superfícies, decorrentes dos mecanismos atuantes de desgaste, modificam o meio interfacial, podendo alterar as repostas do tribo-sistema [62].

### **II.3.3 Mecanismos de desgaste**

Os fenômenos que determinam a remoção de material podem ser muito distintos, conforme ilustrado na Figura II.16, que mostra um mapa dos possíveis mecanismos de desgaste para o caso de uma esfera de alumina policristalina deslizando sobre um disco do mesmo material [64].

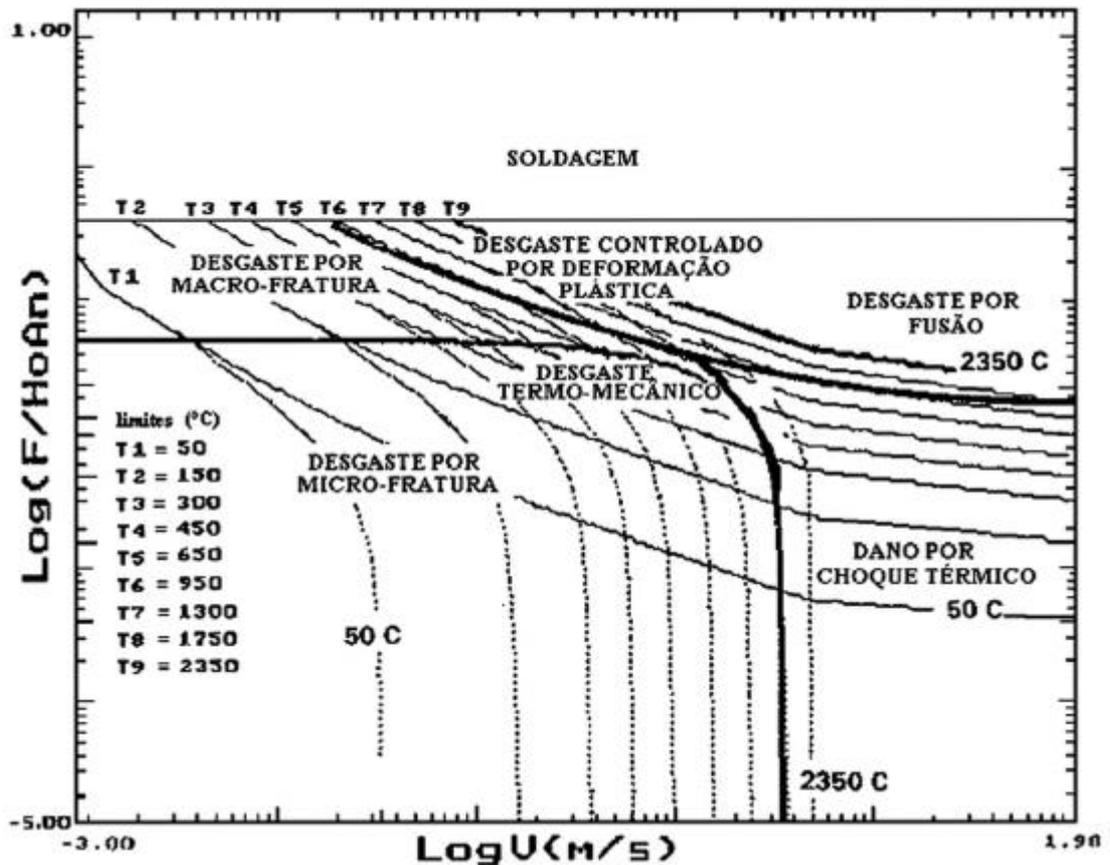


Figura II.16 – Diagrama dos mecanismos de desgaste em alumina, em função da relação (carga aplicada / dureza . área nominal contato) e da velocidade. Ensaio: esfera sobre disco [64].

A Figura II.16 permite observar que há regiões nas quais prevalecem efeitos mecânicos (altas cargas - macro e micro-fratura) e outras onde prevalecem efeitos térmicos (altas velocidades - desgaste por fusão e dano por choque térmico) e uma intermediária, onde ambos ocorrem e determinam os mecanismos de desgaste (desgaste por deformação plástica e desgaste termo-mecânico) [64].

As regiões de macro e micro-fratura se distinguem em função da carga aplicada e ocorrem quando a temperatura da superfície é relativamente baixa e não altera as propriedades dos corpos em contato. Quando a carga aplicada é baixa, a fratura ocorre nas asperezas; e quando a carga ultrapassa um valor crítico, defeitos

na superfície podem nuclear macro-fratura na borda do contato. Em geral são associados a estas duas condições, macro e micro-fratura, dois regimes distintos de desgaste, severo e moderado, respectivamente [6, 64]. Este critério de classificação, de regime de desgaste severo/moderado, foi proposto por Archard [65] há quase 50 anos para desgaste de metais, e ainda hoje é muito utilizado, inclusive para cerâmicas.

Podemos diminuir a região de macro-fratura em cerâmicas através de técnicas microestruturais, como a transformação martensítica da zircônia parcialmente estabilizada, e mais recentemente efetuando reforço através de dispersão de uma segunda fase em forma de fibras ou partículas no caso dos compósitos cerâmicos.

A existência de uma região controlada por deformação plástica e/ou desgaste termo-mecânico é atribuída a inibição da fratura, por meio de uma considerável redução do limite de escoamento pelo aumento de temperatura na região de contato. Prova disso é que diversos trabalhos identificaram maclas de escorregamento em superfícies de materiais cerâmicos desgastados, e deformação plástica de segundas fases duras de materiais compósitos de matriz metálica sujeitos ao desgaste [66-70].

A região na qual predomina choque térmico, no caso dos materiais frágeis policristalinos, ocorre pela diminuição da resistência mecânica devido a tensões internas geradas no material, decorrentes de propriedades físicas como a condutividade térmica e o coeficiente expansão térmica anisotrópico, que serão responsáveis por gradientes de tensão e de temperatura no corpo. Esses efeitos ocorrem devido a mudanças bruscas de temperatura na superfície de contato durante o deslizamento sob atrito [64].

O desgaste por fusão se deve à possibilidade de se atingir o ponto de fusão no contato, em um corpo já altamente aquecido, por meio do calor gerado pelo atrito a elevada velocidade [64].

Portanto, com a variação dos parâmetros operacionais os mecanismos de desgaste predominantes mudam, modificando assim a taxa de desgaste da cerâmica. A variação da taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento e da carga aplicada possibilita a construção de mapas de desgaste.

Hsu e Shen [71] construíram o mapa de desgaste para a alumina com tamanho médio de grão 2-15 $\mu\text{m}$  em deslizamento sobre alumina no ar seco, apresentado na figura II.17.

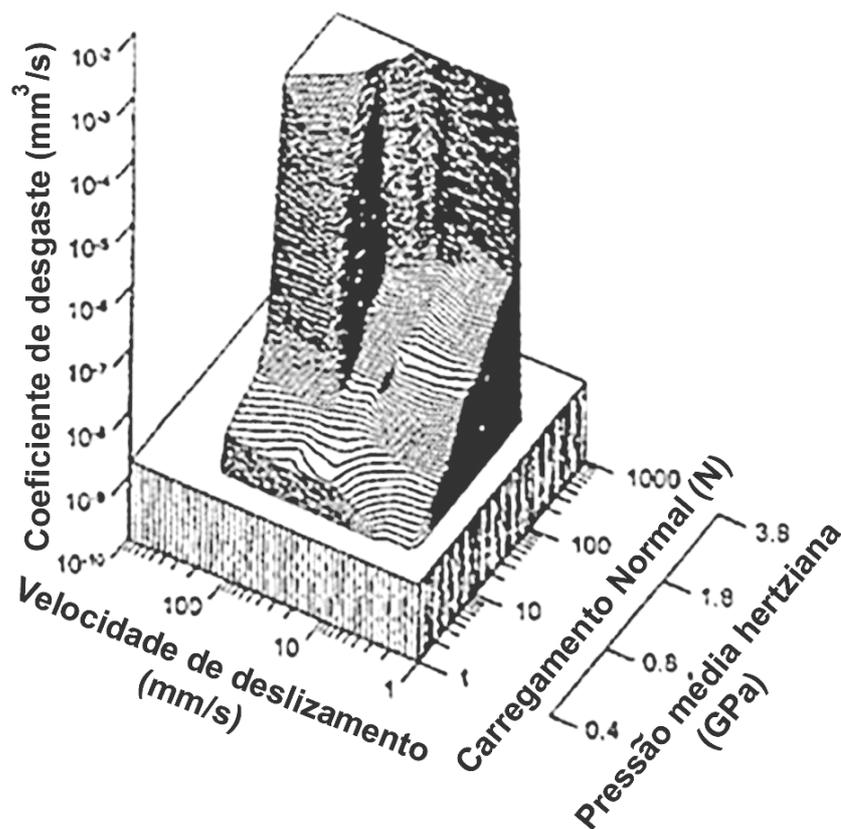


Figura II.17 - Mapa de desgaste para alumina contra alumina, em deslizamento seco [71].

Nota-se na figura II.17, a dependência do desgaste com ambas variáveis, velocidade e carga.

Atualmente, o critério para enquadramento no regime de desgaste severo ou moderado pode ser feito segundo Kato [61], utilizando-se a taxa de desgaste – perda volumétrica normalizada pela carga aplicada e distância percorrida – e/ou rugosidade da superfície desgastada, conforme tabela II.5.

Tabela II.5 – Classificação de regime de desgaste.

Regime de desgaste	Taxa de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ )	Rugosidade média
Moderado	$10^{-9}$ a $10^{-6}$	< tamanho de grão
Severo	$10^{-6}$ a $10^2$	> tamanho de grão

O perfil da superfície também pode ser utilizado na determinação do regime de desgaste, conforme é apresentado na figura II.18 [61]. Na figura II.18a é apresentado o perfil da seção de corte na superfície inicial, o perfil das superfícies desgastadas em regime moderado e severo é apresentado nas figuras II.18b e II.18c, respectivamente

Nota-se que em regime moderado o desgaste promoveu apenas a diminuição dos picos das asperezas, na superfície de deslizamento.

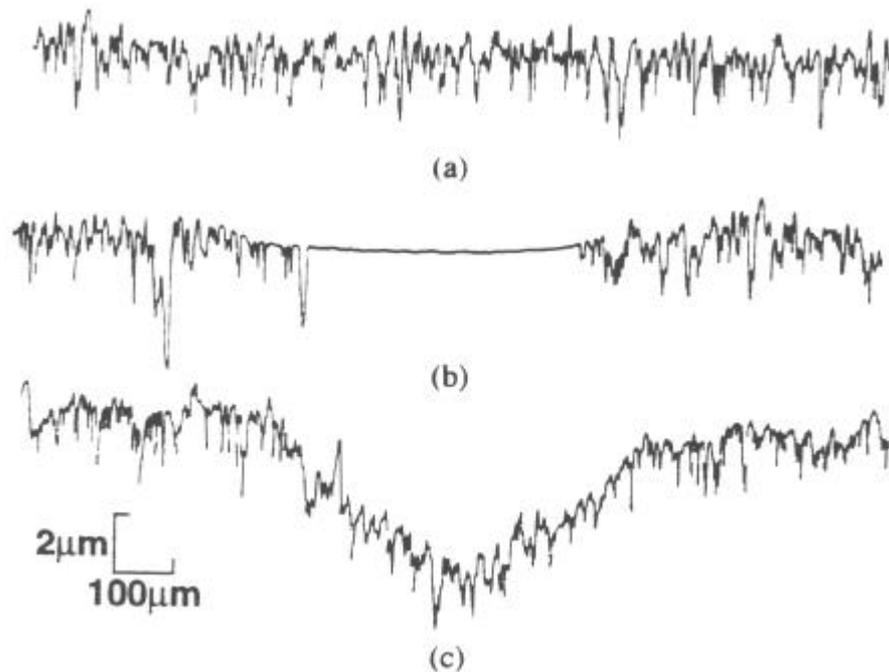


Figura II.18 – Perfil da seção de corte. Superfície inicial (a), superfícies finais com desgaste moderado e severo, (b) e (c), respectivamente [61].

### II.3.4 Atrito/desgaste

Embora as duas principais respostas do tribo-sistema, atrito e desgaste, estejam relacionadas a um determinado estado de contato, não deve ser esperada entre elas uma relação trivial. No entanto, quando o deslizamento do par cerâmico ocorre em ar seco, a diminuição do coeficiente de atrito pode proporcionar além da diminuição da perda de energia pelo calor dissipado, a diminuição do desgaste. Devido a inerente fragilidade das cerâmicas, um alto valor de coeficiente de atrito aumenta a possibilidade de propagação de trincas, a partir de defeitos na superfície de deslizamento. No modo de desgaste mecânico, este efeito está relacionado com a

alteração do campo de tensões, decorrente do contato mecânico, conduzindo a tensão máxima para superfície do material.

Com movimento de deslizamento ou com tendência para deslizar, no contato entre dois corpos, a superfície de contato real introduz uma força tangencial  $F_a$  atuando em cada superfície na direção oposta ao movimento, que é definida como força de atrito. Portanto, é importante entender como esta força tangencial – força de atrito- altera a distribuição de tensões na superfície de contato e no interior dos corpos.

Utilizando a Lei de Amonton para o coeficiente de atrito ( $\mu = F_a /$  carga aplicada) [6] e a distribuição de pressão proposta por Hertz (anexo 1) a força na superfície têm a seguinte forma [72]:

$$F(r) = F_0 \left[ 1 - (r/a)^2 \right]^{1/2} \quad \text{II.2}$$

onde  $a$  é o raio da área de contato hertziano, e alteraria o campo de tensões no sólido a uma relação direta com o valor do coeficiente de atrito  $\mu$ , deslocando a máxima tensão de cisalhamento principal sub-superficial para a superfície [14, 72, 73].

Hamilton e Goodman [74] calcularam, segundo o critério de von Mises, os contornos da tensão cisalhante principal no sólido que desliza, figura II.19 ( para  $\nu = 0,3$ ).

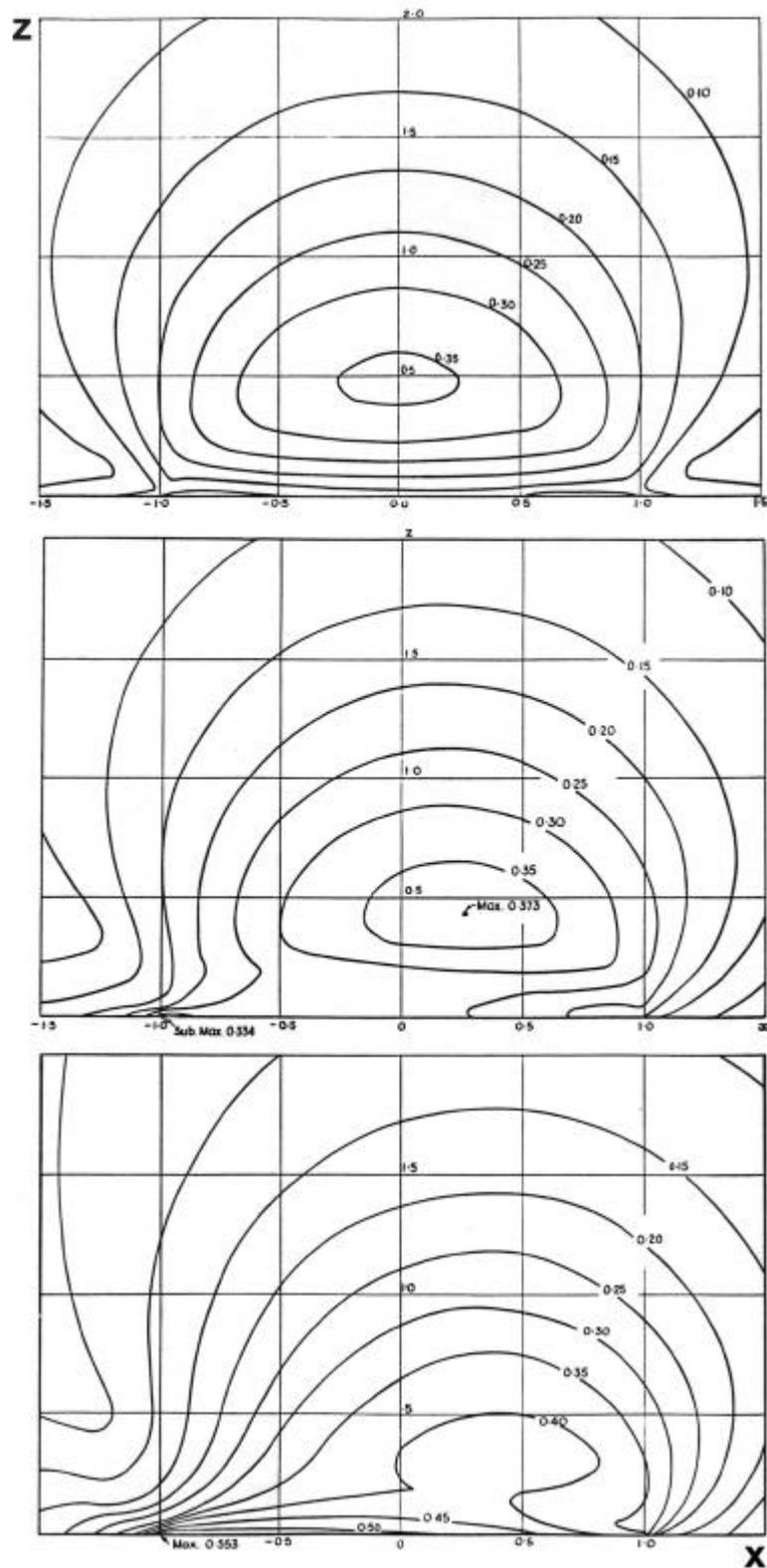


Figura II.19 - Contornos da tensão cisalhante principal normalizada por  $p_0$  - pressão máxima de contato, que ocorre em  $r=0$  - no plano  $y=0$ , para  $\mu=0$ , 0,25 e 0,50 respectivamente. Movimento no sentido  $-x$  [74].

Pode-se observar que para  $F_a=0$  a localização da máxima tensão cisalhante principal está na linha de centro, a uma distância de  $0,48a$  abaixo da superfície. O diagrama também mostra o deslocamento desta tensão máxima com o aumento de  $\mu=0$  para  $0,25$  e  $0,50$ , respectivamente, devido ao movimento.

As tensões normal e tangencial na superfície de contato têm sido sugeridas como responsáveis pela maioria dos danos tribológicos em materiais cerâmicos durante o deslizamento [14, 64, 69, 72, 73, 75-77], devido a existência da tensão crítica na propagação de trincas em materiais frágeis.

A configuração do contato e as tensões atuantes em um elemento cúbico é mostrada na figura II.20 [76], onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito,  $a$  é o raio de contato hertziano,  $P$  é a carga normal,  $\sigma$  é a tensão normal e  $\tau$  é a tensão de cisalhamento. Os subscritos representam o plano e a direção dos componentes de tensão.

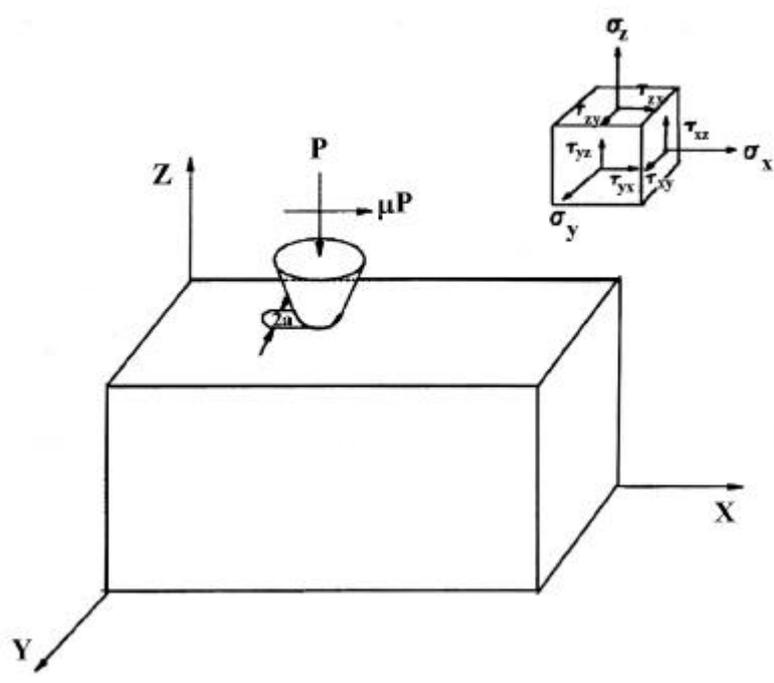


Figura II.20 - Ilustração esquemática de esfera deslizando no plano e as componentes de tensão atuantes em um elemento cúbico [76].

As tensões de particular interesse aqui são:  $\sigma_x$ , tensão normal (P) e tangencial ( $\mu P$ ) ao longo da direção de deslizamento.

A figura II.21 mostra a distribuição de  $\sigma_x$  ao longo da direção de deslizamento, normalizada pela pressão máxima de contato Hertziano,  $p_0$ , em  $y=0$  e  $z=0$  para diferentes coeficientes de atrito [76]. A distância na direção  $x$  foi normalizada pelo raio de contato hertziano. O sinal positivo no eixo  $y$  significa que as tensões são trativas, enquanto o sinal negativo representa tensões compressivas. A distribuição de tensão muda quando o coeficiente de atrito muda, um maior coeficiente de atrito implica em maior valor para máxima tensão de tração e de compressão. A curva para  $\mu=0$  explica como o cone de trinca Hertziano, descrito no anexo 1, se forma na superfície ao redor da área de contato com penetrador esférico.

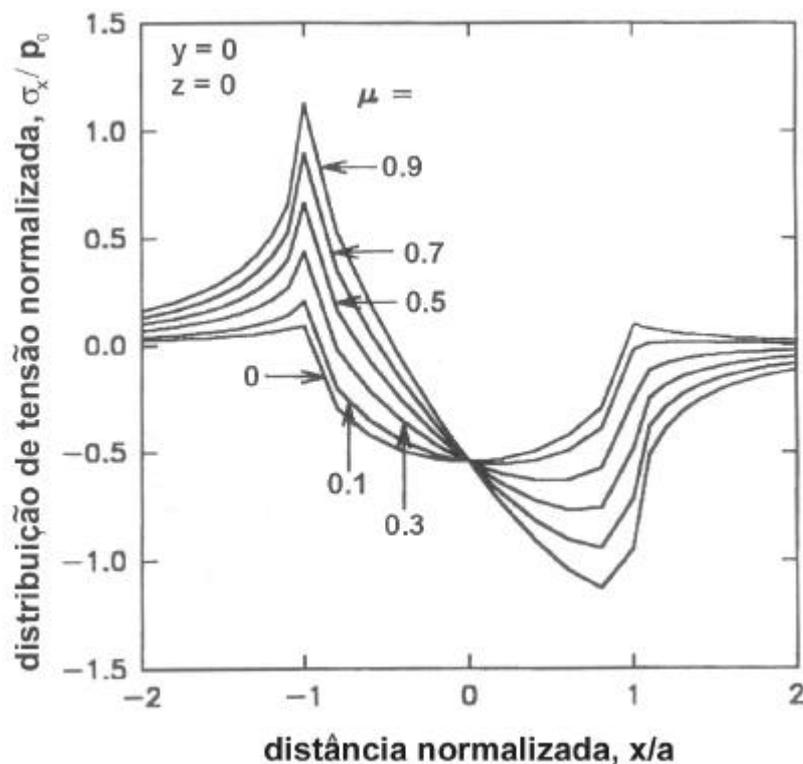


Figura II.21 - Distribuição das tensões  $\sigma_x$  normalizada por  $p_0$  em  $y=0$  e  $z=0$ ; com diferentes valores de coeficientes de atrito [76].

A figura II.22 mostra a distribuição de tensão normalizada  $\sigma_x/p_0$  em função da distância normalizada  $x/a$  com  $\mu=0,2$  para diferentes valores de profundidades,  $z/a$ , nas proximidades do contato [76]. Para maiores profundidades pode-se observar menores valores para a tensão de tração, o que indica que a trinca deve ser iniciada na superfície.

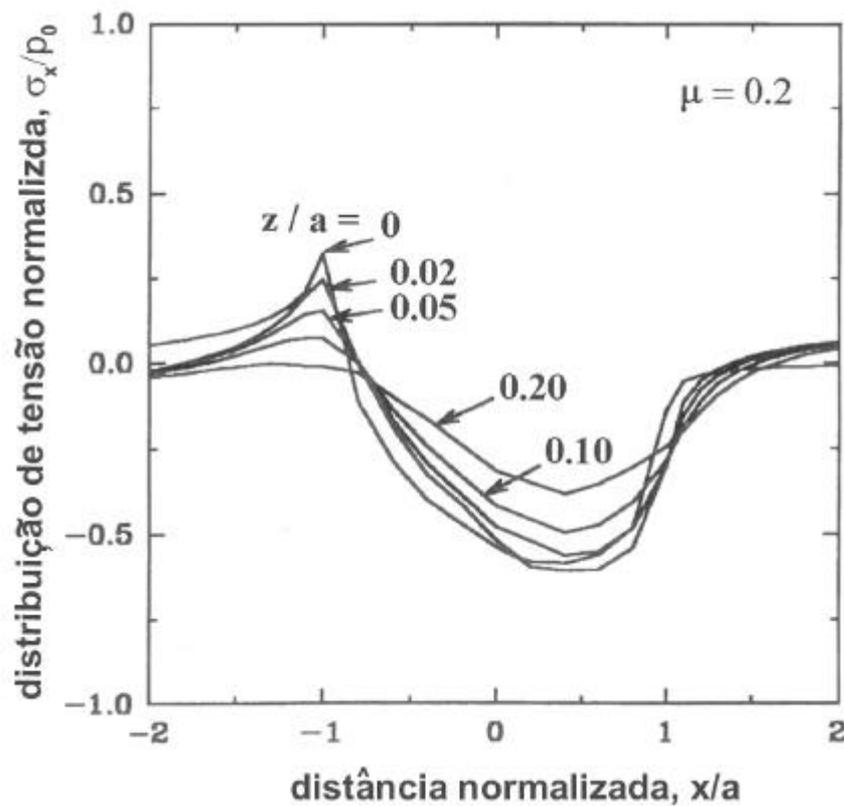


Figura II.22 - Distribuição de tensão normalizada  $\sigma_x/p_0$  em função da distância normalizada  $x/a$  para diferentes profundidades,  $z/a$  [76].

A figura II.23 mostra a distribuição tridimensional da tensão  $\sigma_x$  normalizada pela pressão hertziana na superfície,  $z/a = 0$ , no caso de esfera deslizando em um plano [69]. O perfil da máxima tensão de tração ( $\sigma_{\max}$ ) sugere a formação da série

de trincas em forma de cone durante contato deslizante sob atrito observada em materiais frágeis.

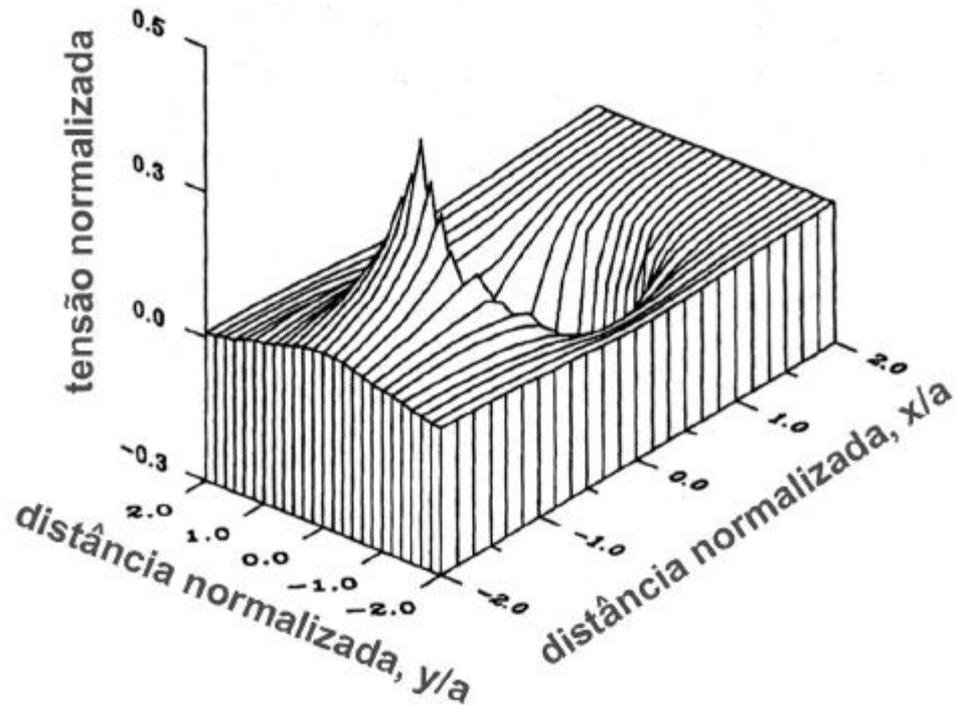


Figura II.23 - Distribuição de tensão tridimensional  $\sigma_x/p_0$  em função de  $x/a$  e  $y/a$  [69].

A máxima tensão de tração ( $\sigma_{\max}$ ) que se desloca na borda do contato ( $z = 0$ ,  $x = -a$  e  $y = 0$ ) foi deduzida por Hamilton [78] como:

$$\sigma_{\max} = \frac{3P}{2\pi a^2} \left[ \frac{1-2\nu}{3} + \frac{(4+\nu)\pi\mu}{8} \right] \quad \text{II.3}$$

onde  $P$  é a carga total aplicada, dada pela equação 3 anexo 1,  $a$  é o raio de contato hertziano,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $\mu$  é o coeficiente de atrito.

Portanto, além de diminuir a dissipação de energia, a diminuição do coeficiente de atrito no caso das cerâmicas busca minimizar as tensões responsáveis

pela fratura frágil, pois a fratura é um importante mecanismo de desgaste nas cerâmicas.

### **II.3.5 Efeito da umidade**

Até hoje, muitos métodos visando a diminuição do desgaste têm sido propostos com sucesso sem o entendimento detalhado dos mecanismos de desgaste. Além de avanços proporcionados pela engenharia de microestruturas, com o desenvolvimento de materiais de melhores propriedades mecânicas e/ou auto-lubrificantes, é usual modificações na interface de contato. Portanto, são estudados processos de lubrificação [79,80] e a concepção de sistemas que possibilitem a formação de filmes na superfície de contato, buscando sempre o melhor desempenho dos tribo-elementos, isto é, menor atrito, menor desgaste e menor perda de energia.

O meio ambiente pode modificar o comportamento tribológico das cerâmicas, alterando a relação normalmente esperada, maior atrito com maior desgaste. A figura II.24, apresenta resultados de atrito e desgaste em diferentes condições de meio, no deslizamento de cerâmicas de mesmo material, par zircônia cúbica e par zircônia tetragonal [81].

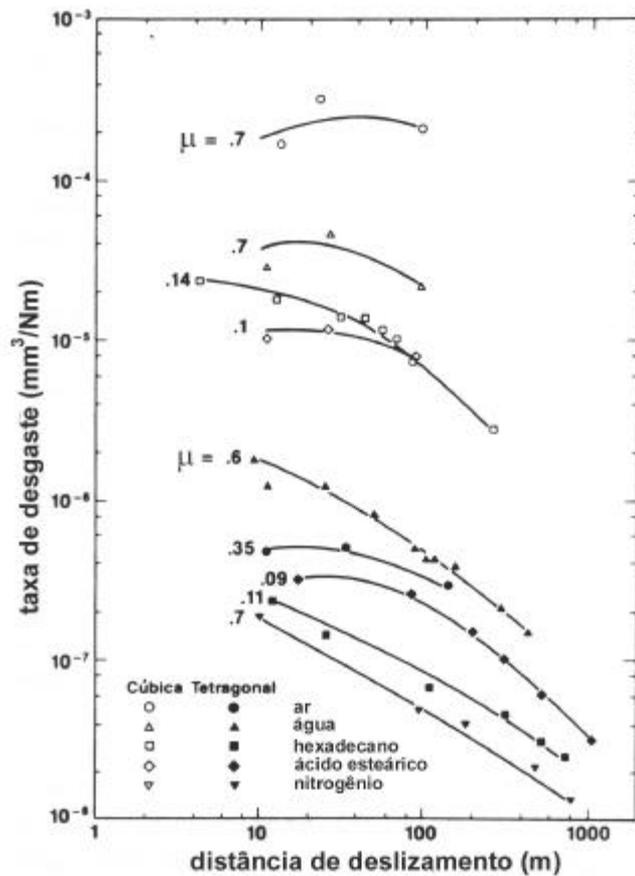


Figura II.24 – Taxa de desgaste em função da distância de deslizamento para o par zircônia cúbica e o par zircônia tetragonal. Os números ao lado de cada curva correspondem ao valor do coeficiente de atrito [81].

O fato da menor taxa de desgaste ocorrer em atmosfera de nitrogênio é atribuído a não interação química do gás com os materiais, que impede a atuação de mecanismos triboquímicos. No entanto, não são explanadas satisfatoriamente quais reações químicas ocorrem nas demais condições de meio e como alteram as respostas do tribo-sistema, principalmente o atrito.

Os resultados apresentados na figura II.24, também indicam grande influência da tenacidade no desgaste das cerâmicas, apesar dos autores não apresentarem os resultados obtidos no deslizamento do par zircônia cúbica em atmosfera de nitrogênio. A zircônia tetragonal ( $K_{IC}=11,6\text{MPa}$ ) apresentou maior resistência ao

desgaste do que a zircônia cúbica ( $K_{IC}=2,5\text{MPa}$ ) em todos os meios estudados, figura II.24 [81].

O efeito do meio, em particular da água, tem sido investigado em diversos materiais em diversas configurações de teste tribológico [70, 82-86].

Gee e Almond [87] realizaram experimentos utilizando aluminas, com diferentes tamanhos de grãos ( 12 e  $15\mu\text{m}$  ), na forma de pino e disco. A faixa de velocidade para a série de experimentos foi de  $0.37$  à  $1.6\text{ m.s}^{-1}$  com cargas variando em cada teste de 10 a 100 N. Examinando as superfícies desgastadas concluíram que, em baixa taxa de desgaste a remoção de material ocorre por abrasão fina, envolvendo também microplasticidade e que o crescimento das cadeias de microtrincas leva ao destacando do material; mecanismos de desgaste atuantes em cerâmicas aceitos até hoje. O fato interessante deste trabalho é que na tentativa de explicar a alta dispersão dos dados experimentais, os autores levantaram a hipótese da alumina exibir um comportamento bimodal; pois a mudança da taxa de desgaste poderia estar sendo produzida devido alguma variável de teste não identificada. Os autores não consideraram como variável experimental a umidade relativa, que variou de 20 a 58% UR, durante os ensaios.

Na mesma época, Ajayi e Ludema [88], atribuíram a falha dos modelos de desgaste em cerâmicas ao fato de não expressarem adequadamente o tribo-sistema. Além das variáveis operacionais e das propriedades mecânicas dos materiais, as características microestruturais das cerâmicas, rugosidade das superfícies e as condições do meio ambiente deveriam ser incorporadas aos modelos preditivos de desgaste.

O efeito da atmosfera (vácuo, fluido e gás) no atrito e desgaste da alumina, zircônia, nitreto de silício e do carbeto de silício foi investigado por Sasaki [26], em deslizamento no mesmo material. Embora os resultados tenham indicado que o aumento da umidade relativa diminui o atrito para todas as cerâmicas estudadas, para o desgaste esta relação não foi obedecida em todos os casos. No caso da alumina o aumento da umidade relativa proporcionou uma forte diminuição no atrito e no desgaste. O comportamento do atrito e do desgaste dos materiais devido a variação da umidade relativa é apresentado na figura II.25.

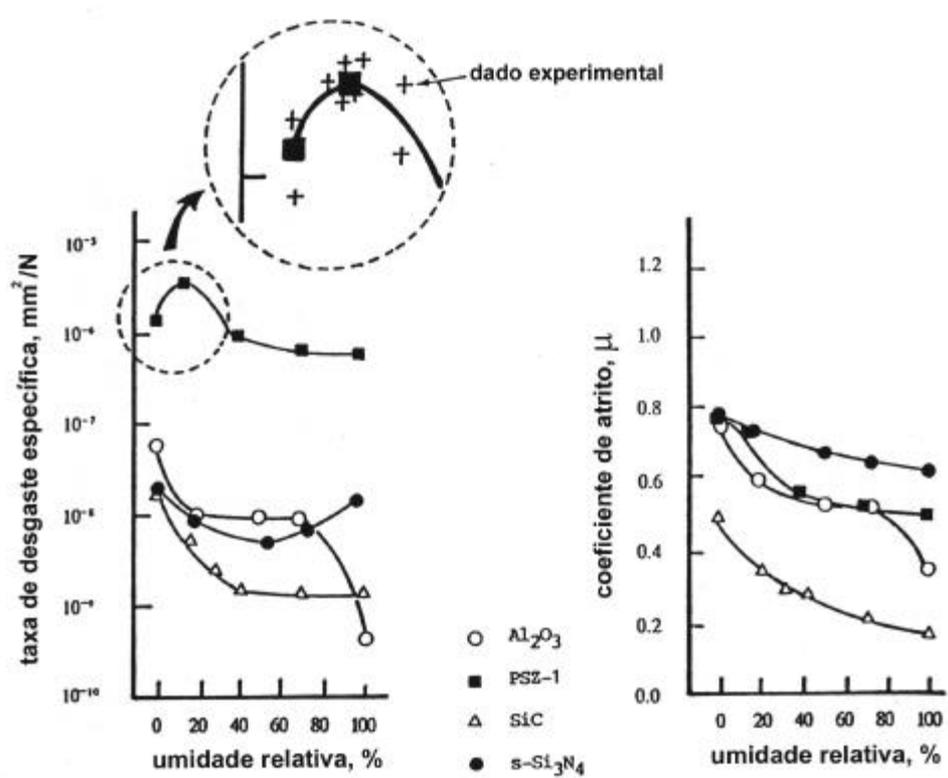


Figura II.25 – Comportamento do atrito e desgaste em função da umidade relativa. Carga: 10N, velocidade: 0,4m/s, distância deslizamento: 1256 m e tipo de ensaio: pino-sobre-disco [26].

Sasaki [26], propõe que a umidade pode afetar o comportamento tribológico das cerâmicas por três fatores:

- formação de uma camada adsorvida na superfície de deslizamento, acarretando redução da adesão entre as duas superfícies e conseqüente redução do atrito.
- mudança das propriedades mecânicas pela adsorção. Após adsorção da molécula polar de água, na zona de processo da trinca que se propaga no material, ocorre a formação de hidróxidos de alumínio. Sasaki, utilizou o modelo de corrosão sob tensão para o mecanismo atuante no processo, figura II.26.
- formação de produtos de reação triboquímica, que podem se prender na superfície de deslizamento. Este trabalho discute apenas a formação de  $\text{SiO}_2$  decorrente da reação do nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) com a água ou oxigênio. Estas partículas diminuiriam o coeficiente de atrito pelo o efeito de lubrificação hidrodinâmica.

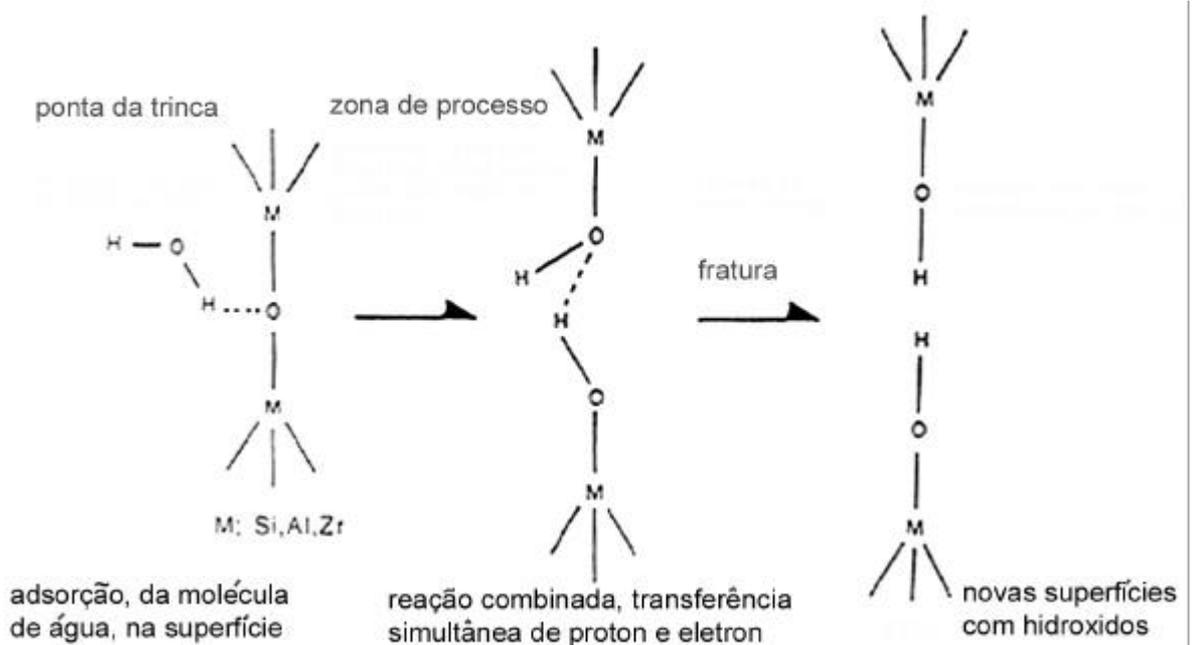


Figura II.26 - Formação de hidróxidos nas superfícies fraturadas, modelo de corrosão sob tensão[89].

Apesar de não discutir profundamente os mecanismos envolvidos no efeito da umidade no comportamento tribológico da alumina, os resultados experimentais abrangem diversas condições de meio ambiente e foram reproduzidos em vários outros trabalhos, que comprovam a consistência dos mesmos. Nota-se que o modelo de corrosão sob tensão em óxidos metálicos está em conflito com os resultados experimentais da alumina, pois este efeito contribui para o aumento do desgaste, efeito contrario ao observado.

Em uma das primeiras abordagens sobre o mecanismo da redução do atrito e do desgaste pela formação de hidróxido de alumínio, Gates e colaboradores [28] investigaram o comportamento tribológico da alumina deslizando sobre alumina em água. Segundo os autores a formação de hidróxido de alumínio decorrente da reação triboquímica reduz o coeficiente de atrito e o desgaste. Foi proposto que este efeito ocorre devido ao baixo cisalhamento entre as camadas do filme de hidróxido formado, pois este filme lubrifica e protege as superfícies em contato.

Em uma extensa revisão sobre os efeitos da umidade relativa no comportamento tribológico dos materiais, Lancaster [90] atribuiu três efeitos de maior importância que interferem no comportamento tribológico dos materiais:

- alteração na propagação de trincas,
- modificações nas reações químicas que ocorrem nas superfícies de deslizamento, e
- modificações nas camadas do terceiro corpo formado, pela agregação de resíduos de desgaste.

O trabalho de Perez-Unzueta, Beynon e Gee [25] possibilitou melhor entendimento do efeito da umidade na propagação de trincas na alumina. Os ensaios

foram realizados em dois laboratórios diferentes, em tribômetros na configuração pino sobre disco, onde o nível de umidade relativa foi controlado em uma ampla faixa.

A dispersão dos valores de atrito medidos foi elevada. No entanto, os resultados de desgaste indicaram aumento de uma ordem de grandeza quando a umidade relativa diminui de 50 para 10%. Para níveis de umidade relativa acima de 50%, pouca influência foi detectada. A morfologia das superfícies desgastadas indicou a presença de fraturas inter e transgranular em todos os níveis de umidade, sendo que ocorre maior predominância de fraturas transgranulares quando a umidade é menor do que 50% UR, esclarecendo assim a maior taxa de desgaste medida. Apesar de não identificar o tipo de filme formado na superfície de deslizamento, foi estabelecida uma relação do filme com o nível de umidade. O aumento da quantidade de filme formado é proporcional ao aumento da umidade relativa, na faixa de 10 a 50% UR, já abaixo de 10% UR a formação do filme não foi observada.

Perez-Unzueta, Beynon e Gee [25] concluíram que, com o aumento no nível de umidade o tribo-filme formado acomoda as tensões de cisalhamento no contato, reduzindo desta maneira a ocorrência de fraturas transgranulares e conseqüentemente o desgaste da alumina. No entanto, a relação umidade relativa com as reações químicas durante o deslizamento da alumina, isto é, o mecanismo triboquímico, só foi esclarecido após análises químicas das superfícies desgastadas e do filme formado na superfície de deslizamento, publicadas em dois trabalhos posteriores [24, 91].

No primeiro Gee [24 ], identificou a presença de hidróxido de alumínio nos resíduos de desgaste e na superfície desgastada da alumina. Por meio das técnicas de espectrometria de massa dinâmica de íon secundário (SIMS) e transformada de Fourier em espectrometria de infra-vermelho (FTIR), foi constatado que hidróxido de alumínio (boehmita) é um dos principais constituintes do tribo-filme formado, e utilizando microscópio eletrônico de transmissão foi determinado que as partículas de hidróxido em aproximadamente 20 nm. Contudo, a maior contribuição deste trabalho de Gee [24] talvez esteja no modelo do mecanismo proposto para a formação do hidróxido de alumínio, apresentado na figura II.27, apesar de não elucidar o motivo da retenção das partículas de desgaste na superfície de deslizamento. Utilizando o diagrama de equilíbrio apresentado na figura II.3, ele propõe que a retenção das partículas de desgaste, nos vales das asperezas da superfície desgastada submetidas a pressão e temperatura pelo contato mecânico é o principal mecanismo para formação de hidróxido de alumínio, o principal constituinte do tribo-filme.

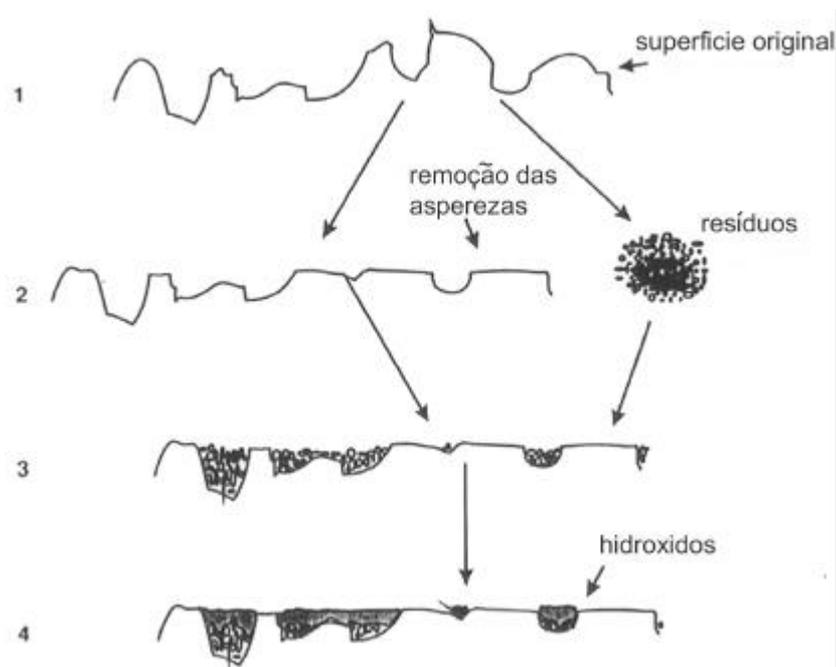


Figura II.27 - Mecanismo de formação do filme de hidróxido de alumínio [24].

No segundo trabalho Gee e Jennett [91], por meio de curvas de carga e deslocamento obtidas por microsonda de propriedades mecânicas (MPM) ou nanodurômetro, o filme de hidróxido de alumínio foi caracterizado como muito mole (macio) em comparação a alumina, com alto grau de deformação plástica. Apesar disto, a descontinuidade apresentada em algumas curvas de carga e deslocamento foi associada ao trincamento de placas do filme de hidróxido, sugerindo tendência à fratura quando sujeito a carregamento com penetrador agudo. Finas camadas de hidróxido foram observadas por meio de microscópio de força atômica (AFM). Estas imagens mostraram que o filme é composto por partículas de hidróxido com tamanho de 20 a 50nm, comprovando o resultado de trabalho anterior [24].

Desse modo, dois dos efeitos propostos por Lancaster [90] foram elucidados para o estudo da umidade no deslizamento da alumina. Contudo a causa da agregação ou aglomeração das partículas de desgaste, que promove a formação de hidróxido na superfície de deslizamento, só foi elucidada após o trabalho de Junguo Xu e Koji Kato [92].

Após observações *in situ* no ensaio de deslizamento em diferentes pressões de vapor de água, com microscópio eletrônico de varredura ambiental, Xu e Kato [92], definiram um parâmetro para o diâmetro do aglomerado em torno do pino esférico deslizante na alumina, apresentado na figura II.28a. A aglomeração das partículas de desgaste foi relacionada a energia de adesão e condutividade elétrica das partículas.

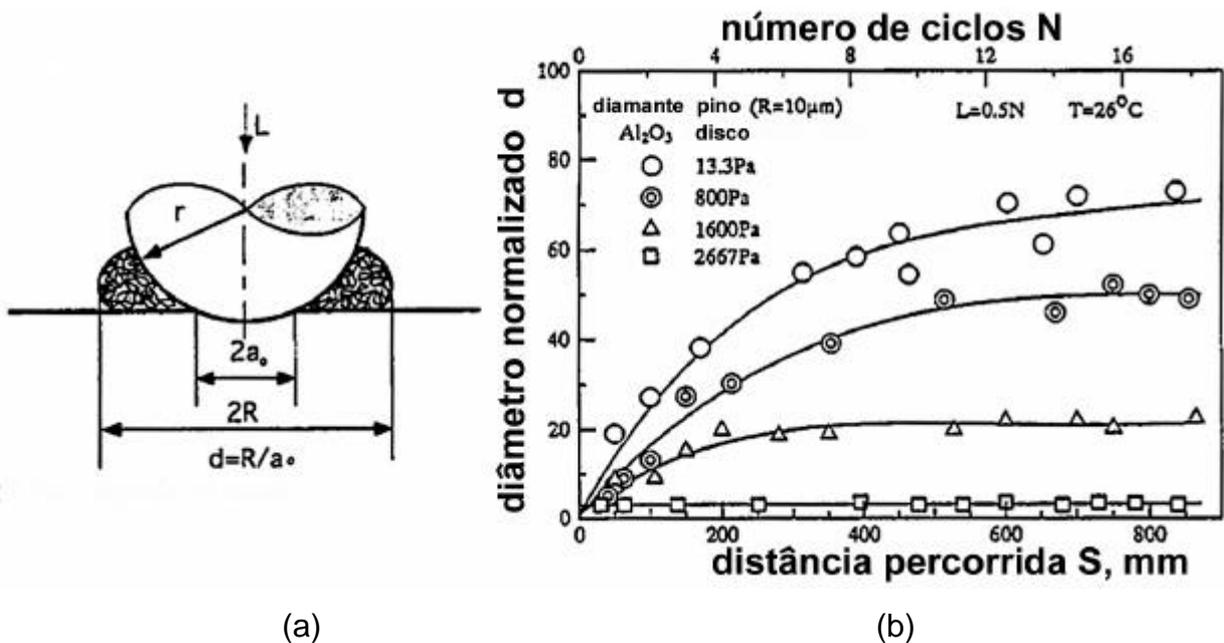


Figura II.28 – Definição do diâmetro normalizado da aglomeração (a), e diâmetro normalizado em função da distância de deslizamento (b), para diferentes pressões de vapor de água [92].

Nota-se por meio da figura II.28b, que em pressão atmosférica o diâmetro médio normalizado é próximo de 50.

Partículas de desgaste tendem a se aglomerar para reduzir a energia de superfície, sendo que elevada força de adesão dificulta a separação das partículas aderidas. Xu e Kato [92] propõe que a força de adesão entre as partículas de desgaste pode ser expressa em termos de energia de adesão. Assim, alta energia de adesão acarreta elevada força de adesão entre as partículas de desgaste, resultando em maior tamanho do aglomerado de partículas. As energias de adesão calculada, por Xu e Kato [92], para o nitreto de silício, carbeto de silício e alumina, são respectivamente: 7,38; 5,38 e 7,58  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Outro parâmetro relacionado com o grau de aglomeração é a condutividade elétrica. Baixa condutividade elétrica ocasiona alta

triboeletrificação, produzindo força eletrostática entre as partículas e os triboelementos, resultando em maior diâmetro do aglomerado de partículas de desgaste.

Em recente trabalho Junguo Xu e Koji Kato [93] estudaram o deslizamento de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  em água, mostraram como a formação da camada triboquímica afeta o período de acomodação das superfícies em contato (*running-in*). Por meio de adição de elementos que aceleram a formação do tribo-filme na superfície de deslizamento, e medindo a condutividade elétrica para monitorar a reação triboquímica, foi verificada a relação direta entre a formação da camada triboquímica e o período de *running-in*. Isto é, o *running-in* só é ultrapassado quando ocorre formação e estabilização da camada triboquímica ou do tribo-filme, que possui efeito lubrificante.

Portanto, além dos parâmetros operacionais, o meio também determina o comportamento tribológico das cerâmicas. O meio pode determinar o tipo de fratura predominante, e assim controlar o regime de desgaste. Para o entendimento do tribosistema além das repostas atrito e desgaste, devem ser consideradas análises químicas, mecânicas, morfológicas, elétricas, topográficas, físicas e outras que possam ser apresentadas como resposta da interação dos tribo-elementos.

### **III. Procedimento Experimental**

#### **III.1 Materiais**

Para o processamento do compósito e da alumina foi utilizado pó de alumina-alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) A-16 produzida pela Alcoa. O carbeto de nióbio (NbC) utilizado na preparação do compósito é de procedência alemã fabricado pela Hermann C. Starck Berlim. Foi utilizado óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de procedência norte-americana produzido pela Aldrich, com pureza analítica de 99,9 %. Para caracterização dos pós de alumina e de carbeto de nióbio as seguintes análises foram realizadas: teor de impurezas metálicas (espectroscopia semiquantitativa); medidas da distribuição do tamanho de partículas (espalhamento de radiação laser); análise da morfologia das partículas por (microscopia eletrônica de varredura - MEV) e análise de superfície específica (adsorção gasosa – BET).

#### **III.2 Métodos**

Devido as características dos componentes das cerâmicas estudadas, as rotas adotadas para obtenção da alumina e do compósito cerâmico foram diferentes. Para a alumina foi adotada a rota tradicionalmente utilizada no processamento desta cerâmica, ou seja, moagem e mistura em moinho de bolas seguida de secagem em spray dryer e sinterização ao ar. O compósito passou por moagem e mistura em moinho tipo atritor, secagem em roto-evaporador e sinterização em atmosfera de argônio.

A seqüência dos procedimentos experimentais adotados para caracterização dos materiais de partida até obtenção dos pós de alumina e do compósito é apresentada na figura III.1.

Os pós que deram origem ao compósito cerâmico foram pesados em balança analítica na proporção de 79,5% em peso (88,3 vol%) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 20% em peso (11,3 vol%) de NbC e 0,5% em peso (0,4 vol%) de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Para obtenção da alumina sinterizada, na etapa de moagem e mistura em moinho de bolas, foi adicionado 0,5% em peso de defloculante, 0,8% em peso de ligante e 0,64% em peso de nitrato de magnésio.

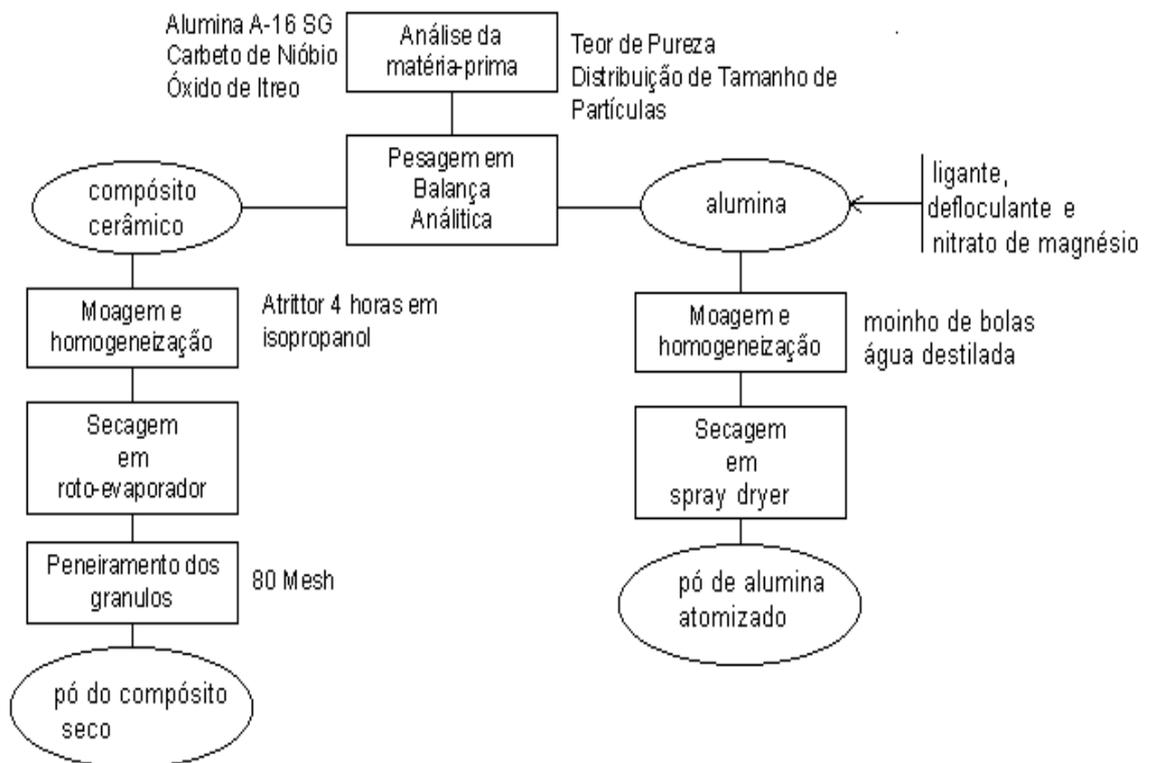


Figura III.1 – Seqüência de processamento e análise dos pós.

A seqüência de processamento das amostras a partir dos pós processados é descrita na figura III.2.

Após a caracterização dos pós, amostras foram confeccionadas para determinação das condições de sinterização por ensaios de dilatométrica. Com o objetivo de evitar a oxidação do carbeto de nióbio durante a sinterização, foi utilizada atmosfera de argônio com pureza analítica; no caso da alumina o ensaio foi realizado ao ar.

Após a sinterização dos corpos de prova as densidades finais foram medidas e a perda de massa durante a sinterização foi calculada. Para a determinação do tamanho médio de grãos da alumina, as amostras sinterizadas foram cortadas no sentido transversal e as superfícies obtidas foram polidas com pasta de diamante de 15, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e atacadas termicamente. Para caracterização mecânica as amostras foram cortadas e polidas com mesmo procedimento anterior e para caracterização tribológica os pinos tiveram sua superfície retificada e usinada tornando sua extremidade cônica com ângulo de  $20^\circ$ , as superfícies dos discos foram retificadas com rebolo de diamante e lapidadas com suspensão de diamante de 15  $\mu\text{m}$ . Para verificar o acabamento da superfície dos pinos e discos a rugosidade foi determinada; no caso do pino as medidas foram feitas nas superfícies de amostras gêmeas com maior área.

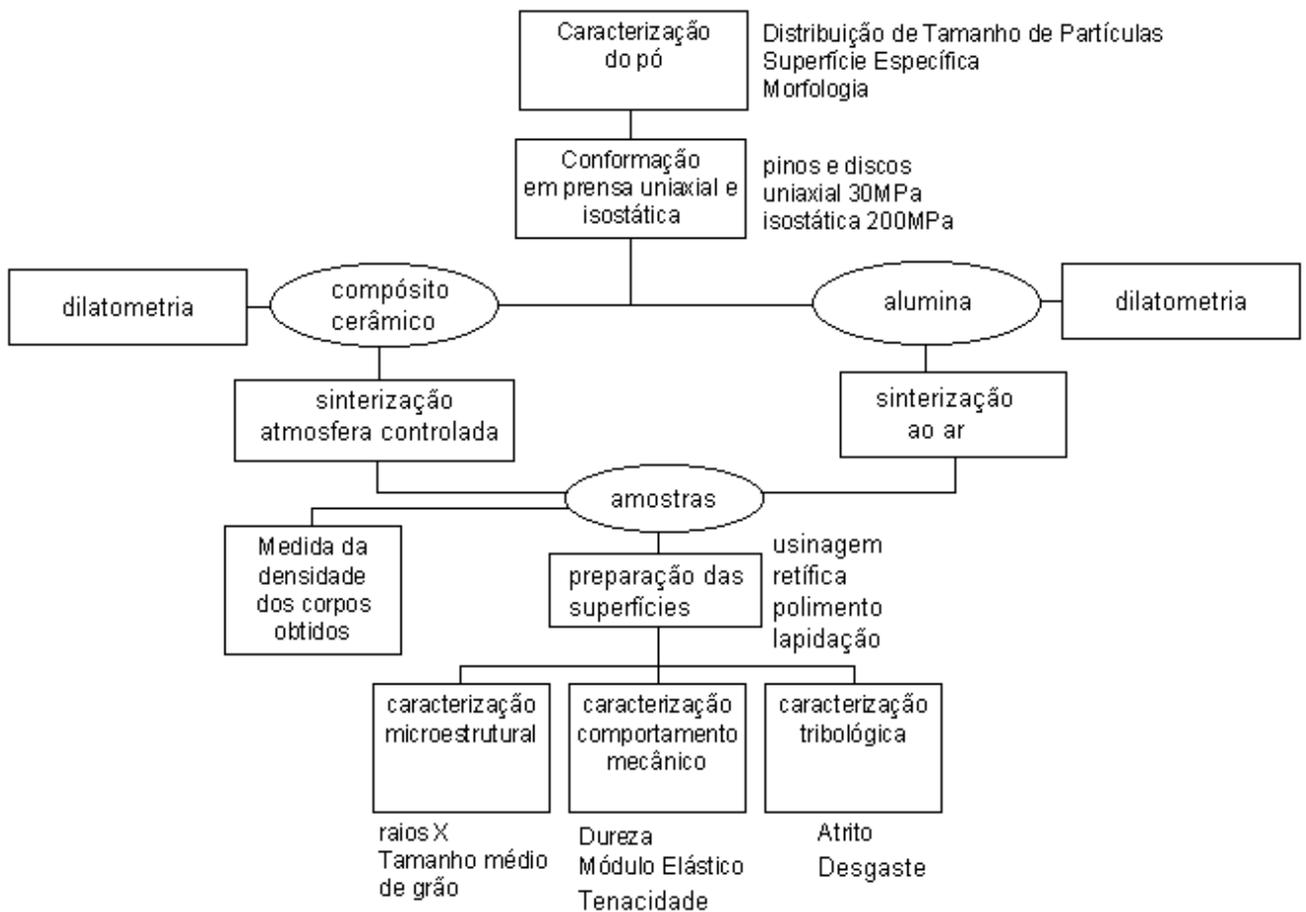


Figura III.2 – Seqüência de caracterização e preparação das amostras de alumina e do compósito.

### III.2.1 Análise dos pós

A seguir será descrito em detalhes cada procedimento utilizado na caracterização dos pós antes e após processamento.

#### III.2.1.2 Distribuição de tamanho médio de partículas

A determinação do tamanho médio de partículas, antes e após processamento dos pós, foi feita por espalhamento de laser, utilizando o equipamento Cilas 1064.

Este equipamento registra a porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas, possibilitando a determinação de tamanho médio de partículas na faixa de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ .

O método de preparação da amostra consiste na obtenção de uma dispersão contendo aproximadamente 1 g do pó em 50 ml de água, que é misturada com um agente dispersante, e após ser homogeneizada por aproximadamente 6 minutos em ultra-som é vertida em uma cuba de aço inoxidável; como agente dispersante utilizado foi utilizado disperlan. O conteúdo da cuba é então bombeado até uma célula, onde a luz coerente de um feixe laser de baixa potência é emitida em um comprimento de onda de 830 nm. Nesta célula a interação da radiação laser com amostra do pó em suspensão resulta na difração do feixe da luz coerente do laser.

A distribuição da energia da luz na figura de difração depende do tamanho das partículas. Quanto menor for a partícula, maior o ângulo de difração. Na prática, seu tamanho é descrito pelo diâmetro de uma esfera com a mesma massa da partícula em questão, denominado diâmetro esférico equivalente.

### **III.2.1.3 Morfologia das partículas**

Para a análise morfológica dos pós de partida e dos pós processados foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL 30. As amostras foram preparadas por dispersão, retirando-se uma pequena alíquota do material. A dispersão foi preparada utilizando-se como meio acetona P.A.. Com objetivo de acompanhar a dinâmica da moagem e mistura do compósito, alíquotas foram retiradas do moinho tipo atritor durante todo o processo. Uma gota da

dispersão foi colocada em um suporte metálico específico e o conjunto foi colocado em estufa para eliminação do solvente orgânico. Assim, uma fina camada de material formou-se na superfície do suporte.

Para observação por MEV dos grânulos dos pós processados, amostras foram colocadas diretamente sobre um suporte de alumínio e recobertas com ouro por sputtering, para tornar a amostra condutora.

Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície da amostra é varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, de fótons por catodoluminescência, de raios X ou de retroespalhamento de elétrons. Os elétrons secundários geram imagens da topografia das superfícies analisadas, os elétrons retroespalhados fornecem imagens da distribuição das fases de acordo com o número atômico dos elementos constituintes e os raios X são captados para identificação dos elementos presentes no material por meio de espectros de energia dispersiva (EDS).

#### **III.2.1.4 Superfície específica**

Foi feita análise para determinação da superfície específica das partículas, com um equipamento ASAP 2000, da Micromeritics.

A área de superfície do sólido pode ser medida por meio de adsorção gasosa, baseando-se na teoria de BET (Brunauer, Emmet e Teller). Essa teoria parte da suposição de que as forças ativas na condensação das moléculas de gases já adsorvidas em uma camada são as responsáveis pela energia de ligação entre as

múltiplas camadas adsorvidas. Relacionando a taxa de condensação e a taxa de evaporação das moléculas de gás, e assumindo um número infinito de camadas, temos a equação III.1:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_o - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_o} \right]} \quad \text{III.1}$$

Onde  $C$  é uma constante,  $P_o$  é a pressão de saturação do gás,  $V_a$  é o volume de gás adsorvido à pressão  $P$ , e  $V_m$  é o volume de gás adsorvido para completar a monocamada.

Esses termos podem ser rearranjados na forma a equação linear III.2.

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad \text{III.2}$$

Um gráfico de  $P/V_a(P_o - P)$  em função de  $P/P_o$  apresenta aspecto linear para  $0,05 \leq P/P_o \leq 0,35$ , com intercepto igual a  $1/V_m C$  e coeficiente angular igual a  $(C - 1)/V_m C$ . Então, os valores de  $V_m$  e de  $C$  podem ser determinados por regressão linear. Conhecendo o volume da monocamada ( $V_m$ ) é possível determinar a área de superfície específica da amostra, multiplicando a área ocupada por uma molécula do adsorbato pelo total de moléculas que formam a monocamada. Aplicando o método BET corretamente o valor da constante  $C$  deve estar entre 50 e 300, quando nitrogênio é utilizado como adsorvente. Valores de  $C$  muito pequenos indicam que a afinidade entre as moléculas do gás é maior que entre gás e sólido, e valores muito altos da constante  $C$  indicam a existência de posições preferenciais para adsorção.

A preparação da amostra consistiu na pesagem do pó a ser analisado, seguida de aquecimento a 300 °C sob vácuo para eliminação da umidade, este

processo é denominado degaseificação. O porta amostras contendo a amostra é pesado e transferido para a porta de análise. O espaço livre no porta amostras é então determinado à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Para essa determinação normalmente é utilizado gás Hélio, por ser um gás ideal e não ser adsorvido em quantidades perceptíveis pela maioria dos sólidos. Em seguida é feito vácuo no porta amostras para garantir a saída de todo Hélio. Inicia-se a subida de pressão do gás de análise, no caso o nitrogênio, esperando um tempo de equilíbrio e determinando a quantidade de gás adsorvido a cada pressão, na faixa de comportamento linear de volume adsorvido em função da pressão parcial de gás.

### **III.2.2 Estudo de sinterização por dilatometria**

Para o estudo da sinterização foi utilizado um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402 E/7.

A preparação das amostras consistiu de conformação por meio de prensagem uniaxial, aplicando-se aproximadamente 30 MPa em matriz cilíndrica de 7 mm de diâmetro, seguida de prensagem isostática à frio com pressão de 200 MPa. A massa e as dimensões finais das amostras cilíndricas conformadas foram utilizadas para determinação da densidade a verde, isto é, antes da sinterização.

O ensaio dilatométrico consiste de monitoração da variação no comprimento da amostra quando aquecida, numa região de um forno de temperatura homogênea, utilizando-se taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar pré determinados.

A variação no comprimento da amostra ( $\Delta L$ ) é acompanhada por meio de uma sonda de contato que pode ser de grafite ou alumina, dependendo da atmosfera utilizada. Esta sonda transmite a alteração dimensional da amostra a um dispositivo captador indutivo (transdutor), que efetua a medida da variação linear.

A temperatura da amostra foi medida utilizando pirômetro óptico no caso da configuração com grafite ou termo-par na configuração com alumina.

Para o compósito o ensaio foi realizado na configuração com grafite (porta amostras, tubo e sonda de contato) com atmosfera dinâmica de argônio. Para a amostra de alumina utilizou-se a configuração com alumina e fluxo de ar super-seco.

Desta maneira, durante o ensaio de dilatométrica as variações no comprimento da amostra são registradas em função da temperatura, podendo-se assim avaliar a cinética de sinterização.

O tratamento térmico utilizado para o compósito consistiu de uma rampa de aquecimento com taxa de 10 °C/min até a temperatura máxima de 1780 °C e resfriamento à taxa de 20 °C/min. Para a alumina utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura máxima de 1650 °C, onde a amostra permaneceu durante uma hora, o resfriamento foi realizado à taxa de 15 °C/min.

### **III.2.3 Conformação dos materiais**

O procedimento para conformação dos pinos utilizados nos ensaios tribológicos foi o mesmo adotado na confecção das amostras cilíndricas para o ensaio de dilatométrica, mas com dimensões finais foram 6,7 mm de diâmetro e 18 mm de comprimento. Para a conformação dos discos utilizou-se matriz cilíndrica com

diâmetro de 64 mm na prensagem uniaxial sob pressão de aproximadamente 30 MPa, seguida de prensagem isostática à 200 MPa. Foram feitas algumas pastilhas, com a mesma composição dos pinos e confeccionadas com a mesma metodologia, para os ensaios de comportamento mecânico. Todas as amostras tiveram suas densidades à verde determinadas.

### **III.2.4 Sinterização dos corpos de prova**

Para sinterização dos pinos e discos de alumina foi utilizado forno resistivo de Super-Kantal tipo caixa marca Lindberg. As peças foram distribuídas na câmara do forno e aquecidas ao ar a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante uma hora, as amostras foram resfriadas na inércia do forno.

Os pinos e as pastilhas de compósito foram sinterizados, em atmosfera de argônio de pureza analítica, em forno com resistência de grafite marca Thermal Technology modelo Astro. O tratamento térmico para sinterização das amostras foi de aquecimento com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante quinze minutos, e resfriamento com taxa de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **III.2.5 Análise das amostras sinterizadas**

Com as amostras sinterizadas foram realizadas as seguintes análises: cálculo da perda de massa durante a sinterização, determinação da densidade aparente utilizando o método de Arquimedes, difratometria de raios X, ceramografia, determinação do módulo elástico, determinação da dureza, determinação da

tenacidade à fratura e avaliação do comportamento tribológico no deslizamento de pinos de alumina e de compósito cerâmico sobre discos de alumina sob umidade relativa de 26, 48 e 76%.

### III.2.5.1 Determinação de densidade

A densidade a verde para as amostras foi determinada pelo método geométrico, onde o volume foi obtido por meio de medidas das dimensões da amostra utilizando-se um paquímetro, e a massa determinada por pesagem em balança analítica.

A densidade aparente ( $r$ ) das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes ou empuxo, utilizando-se água como meio líquido. O cálculo da densidade é feito utilizando-se a seguinte equação:

$$r = \frac{M_S}{M_U + M_i} \cdot r_{H_2O} \quad \text{III.3}$$

onde:  $M_s$  = massa seca,  
 $M_u$  = massa úmida,  
 $M_i$  = massa imersa, e  
 $r_{H_2O}$  = densidade da água na temperatura de medida.

A massa imersa é medida com a amostra imersa em água, cuja temperatura é medida durante a análise. Em seguida retira-se o excesso de água da amostra com um papel absorvente e determina-se a massa úmida. Após deixar a amostra por mais de 6 horas a 100 °C determina-se sua massa seca. A determinação da massa foi feita com uma balança analítica Mettler modelo H315, com precisão de 10<sup>-4</sup> g.

Para a determinação da densidade relativa do compósito cerâmico, o cálculo da densidade teórica ( $\rho_T$ ) foi feito por meio da regra das misturas (Eq. III.4). Na regra das misturas é utilizada a fração volumétrica de cada componente ( $x_i$ ) e sua densidade tabelada ( $\rho_i$ );  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,98 g/cm<sup>3</sup>), NbC (7,80 g/cm<sup>3</sup>) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (5,10 g/cm<sup>3</sup>). A densidade teórica do compósito, obtida pela regra das misturas, é uma aproximação da densidade teórica real, pois o cálculo é feito a partir das frações volumétricas iniciais de cada componente presente na amostra antes da sinterização, não considerando as densidades e frações volumétricas dos materiais que se formam durante a sinterização; por exemplo o YAG.

$$\rho_T = \sum x_i \cdot \rho_i \quad \text{III.4}$$

Onde:  $\rho_T$  = densidade teórica

$x_i$  = fração volumétrica

$\rho_i$  = densidade tabelada

A densidade teórica calculada para o compósito foi de 4,42 g.cm<sup>-1</sup>.

### III.2.5.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes na alumina e no compósito cerâmico. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo  $\theta$ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura cristalina, localizados nos planos cristalográficos  $d_{hkl}$ , devem satisfazer a Lei de Bragg, equação III.5.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

III.5

onde  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente,  
 $d$  = distância interplanar, e  
 $\theta$  = ângulo de incidência do feixe.

Para as análises, utilizou-se o difratômetro de raios X da marca Philips modelo PW 1710, nas seguintes condições: radiação cobre  $K\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . A análise foi feita em superfícies obtidas com corte transversal nos pinos de alumina e do compósito cerâmico.

### III.2.5.3 Ceramografia

A determinação do tamanho médio de grão da alumina, bem como da distribuição das fases e da porosidade das cerâmicas, foi feita por meio de MEV com microscópio de marca Philips modelo XL30.

As amostras sinterizadas foram embutidas em resina, desbastadas em carbetos de silício e polidas sucessivamente com pastas de diamante 15, 9, 6 e 1  $\mu\text{m}$ .

Amostras do compósito polidas foram observadas em microscópio óptico Olympus PME3(platina invertida) e, com o uso do *software* Omnimet Enterprise 4.0 (Büeller), a fração de área do carbetos de nióbio foi determinada em 20 micrografias. A figura III.3 apresenta micrografia típica utilizada na determinação da fração de carbetos de nióbio em amostra de compósito cerâmico.

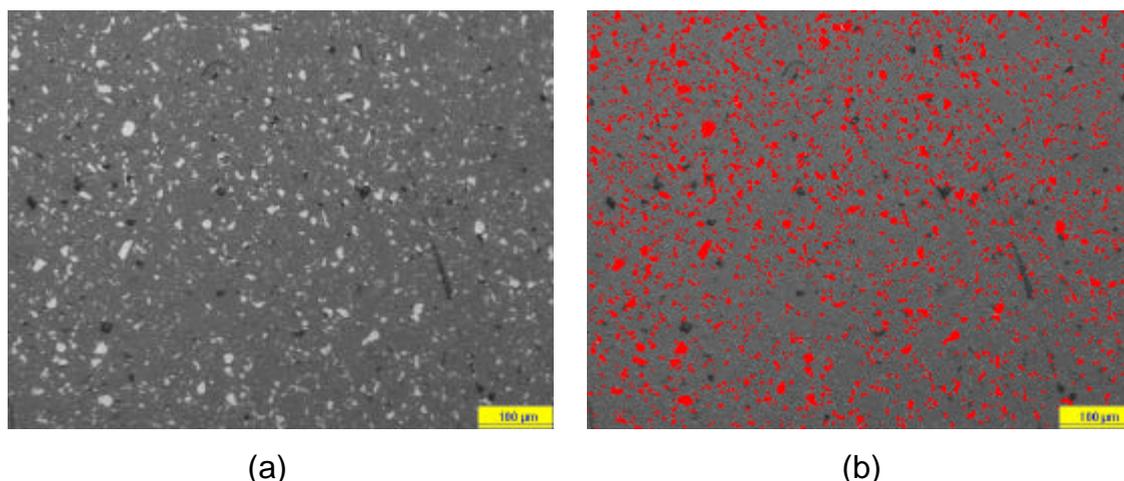


Figura III.3 – Micrografias típicas obtidas por meio de microscópio óptico: (a) micrografia original, (b) micrografia indicando a área considerada no cálculo da fração do carбето de níobio presente no compósito. Nesta imagem, área vermelha apresenta 11,5% da área total.

Com a finalidade de revelar os contornos de grão no compósito efetuou-se ataque térmico nas amostras polidas. As amostras foram colocadas em um forno previamente aquecido a 1550°C durante 10 minutos, sob vácuo da ordem de  $10^{-2}$  Torr. No caso da alumina o ataque térmico foi feito ao ar, nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Após o ataque as amostras foram coladas com cola de prata em suportes apropriados para observação em MEV, e recobertas com ouro por meio de Sputtering.

Com as micrografias das amostras observadas em MEV foram feitas medidas da distribuição do tamanho de grãos da matriz de  $Al_2O_3$ . A distribuição do tamanho de grão foi obtida por meio de programa de quantificação de grãos, a partir de imagens digitalizadas. Foi utilizado o software de análise microestrutural Quantikov [94]. Os resultados foram obtidos utilizando-se a distribuição estatística da medida do perímetro médio de aproximadamente 600 grãos de alumina.

### III.2.5.4 Determinação do módulo elástico

O módulo elástico foi medido nas superfícies seccionadas das amostras após polimento, utilizando-se um microdurômetro FISCHER modelo Fischerscope HC-100V, com carregamento/deslocamento controlado, carga máxima de 1N e penetrador Vickers de diamante. Foram realizadas 100 impressões em cada amostra com espaçamento de no mínimo 100  $\mu\text{m}$  entre cada impressão. O módulo elástico é obtido por meio da curva carga em função da profundidade, conforme apresentado na figura III.4. Uma reta é traçada tangente a curva de descarregamento passando pelo ponto da máxima carga, cujo coeficiente angular ( $S$ ) é chamado rigidez, e se relaciona com o módulo elástico do sistema ( $E_r$ ) por meio da equação III.5, onde  $A$  é a área de impressão.

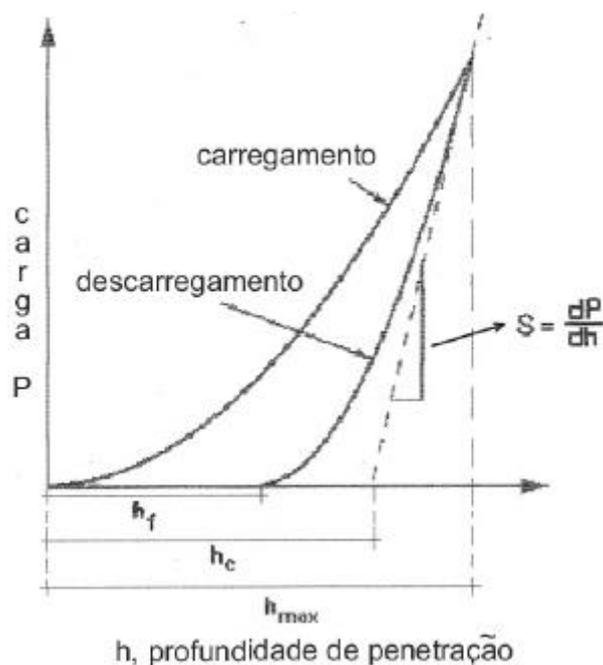


Figura III.4 – Curva típica obtida no ensaio de microdureza na determinação do módulo elástico.

$$E_r = \frac{\sqrt{p}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{III.5}$$

O módulo elástico ( $E$ ) do material é obtido em função do seu coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), e do módulo elástico e do coeficiente de Poisson do penetrador,  $E_p$  e  $\nu_p$ , respectivamente, por meio da equação III.6. Para o compósito o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) utilizado foi de 0,25, calculado pela regra das misturas.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \quad \text{III.6}$$

#### III.2.5.5 -Determinação da dureza

A dureza foi determinada pelo método da impressão Vickers utilizando um equipamento de marca Wolpert, modelo V-testor II. As amostras foram cortadas longitudinalmente, de modo que as impressões fossem feitas na região interna, em seguida foram embutidas e polidas em pasta de diamante 15, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , sucessivamente.

O valor da dureza obtida em função da carga aplicada foi avaliado utilizando-se cargas de 4,9 , 29,4 , 49,05 , e 98 N. O intervalo de tempo de permanência na máxima carga foi de 15 segundos. Com o objetivo de não haver interferência entre os campos de tensões gerados com aplicação da carga, a distância mínima entre cada

impressão foi superior a duas vezes o tamanho das trincas. Dez impressões Vickers foram realizadas para cada carga nas amostras do compósito cerâmico e da alumina. Os valores de dureza Vickers em GPa foram calculados de acordo com a equação III.7.

$$H_V = \frac{1,8544 \times P}{a^2} \quad \text{III.7}$$

onde :

$H_V$  = dureza Vickers (GPa),

$a$  = comprimento da diagonal da impressão Vickers (m), e

$P$  = carga aplicada (N).

Para determinação do tamanho das diagonais ( $a$ ) das impressões, conforme ilustrado na figura III.5, foi utilizado analisador de imagens Leica, modelo QWin Standard versão 2.2. Para cada material os valores de dureza considerados foram os obtidos na faixa de cargas onde ocorreu menor variação carga aplicada/dureza obtida.

#### III.2.5.6 -Determinação da tenacidade à fratura

O fator de intensidade de tensão crítico no modo de carregamento I ( $K_{IC}$ ) representa a tenacidade à fratura do material neste tipo de carregamento, e sua unidade é expressa em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . O valor da tenacidade à fratura para cada amostra foi calculado tomando-se o valor médio de 10 impressões Vickers. As impressões Vickers foram produzidas e observadas com o mesmo procedimento utilizado na

determinação da dureza, a figura III.5 apresenta uma impressão típica do ensaio. Para a determinação do  $K_{IC}$  de cada impressão calculou-se o valor médio do tamanho da trinca ( $c$ ) de cada impressão e aplicou-se o modelo proposto por Antis e colaboradores [95].

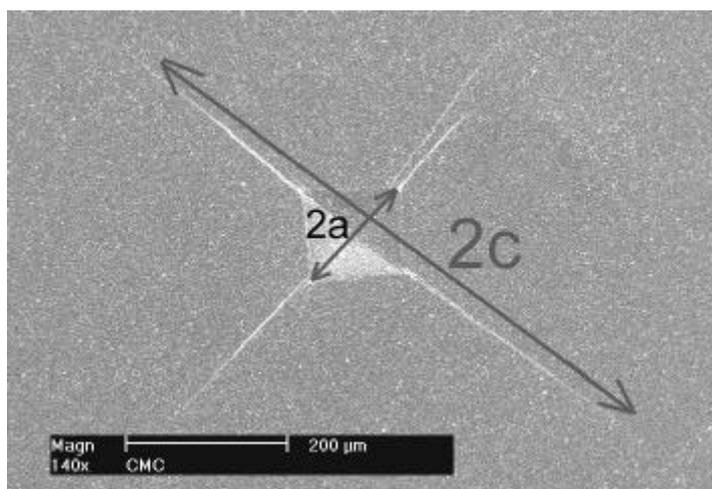


Figura III.5 – Impressão Vickers típica, obtida nos ensaios para determinação de dureza e tenacidade.

A carga utilizada para alumina (98N) e para o compósito (147N) foi determinada de modo que fosse obedecida a relação tamanho da trinca ( $c$ ) igual a três vezes o tamanho da diagonal ( $a$ ) da impressão.

O cálculo da tenacidade à fratura é apresentado na equação III.7.

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{III.7}$$

onde :

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ),

$c$  = comprimento da trinca (m),

$E$  = Módulo de Elástico ( GPa ), e

$H$  = dureza Vickers (GPa).

### III.2.5.7 – Ensaio tribológicos

As amostras de alumina na forma de disco tiveram suas superfícies retificadas e lapidadas atingindo o valor de rugosidade  $R_a = 0,24 \pm 0,02 \mu\text{m}$ . As extremidades dos pinos de alumina e do composto cerâmico foram usinadas na forma de tronco de cone, com ângulo ( $\alpha$ ) de  $20^\circ$  e diâmetro de  $1,0 \pm 0,1 \text{ mm}$  no topo, conforme figura II.6.

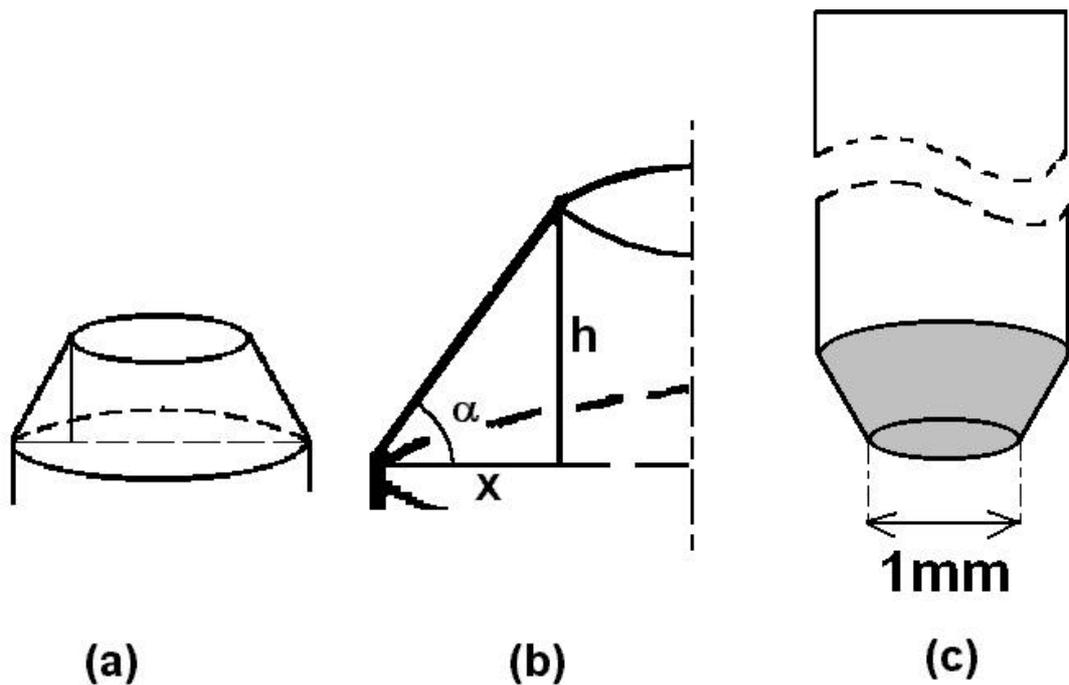


Figura III.6 – Figura esquemática da geometria dos pinos cerâmicos.

A perda volumétrica foi calculada a partir de 12 medidas do diâmetro da superfície dos pinos antes e após os ensaios, utilizando-se o analisador de imagens

Leica, modelo QWin Standard versão 2.2 com a precisão de 0,1µm. O volume foi obtido por meio da equação III.8.

$$V = \frac{h}{3} (A_i + A_f + \sqrt{A_i \cdot A_f}) \quad \text{III.8}$$

onde  $A_i$  e  $A_f$  são as áreas das superfícies dos pinos antes e após os ensaios, respectivamente, e  $h = tg \alpha \cdot x$ , conforme figura III.6a e III.6b.

Para a determinação do parâmetro  $Ra$  (rugosidade média) dos pinos e a obtenção do perfil de rugosidade dos discos de alumina foi utilizado o Rugosímetro modelo SURTRONIC 3+ de fabricação RANK TAYLOR HOBSON. A transferência dos dados obtidos por meio do apalpador de diamante, do rugosímetro para um computador pessoal (PC), é feita através da porta serial RS-232. Para tanto, foi desenvolvido um software pelo aluno de mestrado, membro do Laboratório de Fenômenos de Superfície – LFS/EPUSP e bolsista FAPESP no processo nº 00/01068-8, Marcelo Silva Guimarães, que instalado em um PC cria arquivos com os dados do perfil de rugosidade, obtidos pelo apalpador de diamante.

Para a determinação da rugosidade da superfície dos pinos considerou-se a medição em superfície de amostras gêmeas, sinterizadas na mesma queima e retificadas com o mesmo procedimento feito nos pinos, apresentando como resultado o valor  $Ra = 0,33 \pm 0,02 \mu\text{m}$ .

Os ensaios para determinação do coeficiente de atrito foram realizados em tribômetro PLINT & PARTNESS LTD, modelo TE-79, na configuração pino sobre disco utilizando-se velocidade de deslizamento de 0,4 m/s e carga de 10 N (peso morto); ilustrado na figura III.7. A distância total percorrida foi de 8640 m, e o ensaio teve duração de 6 horas.

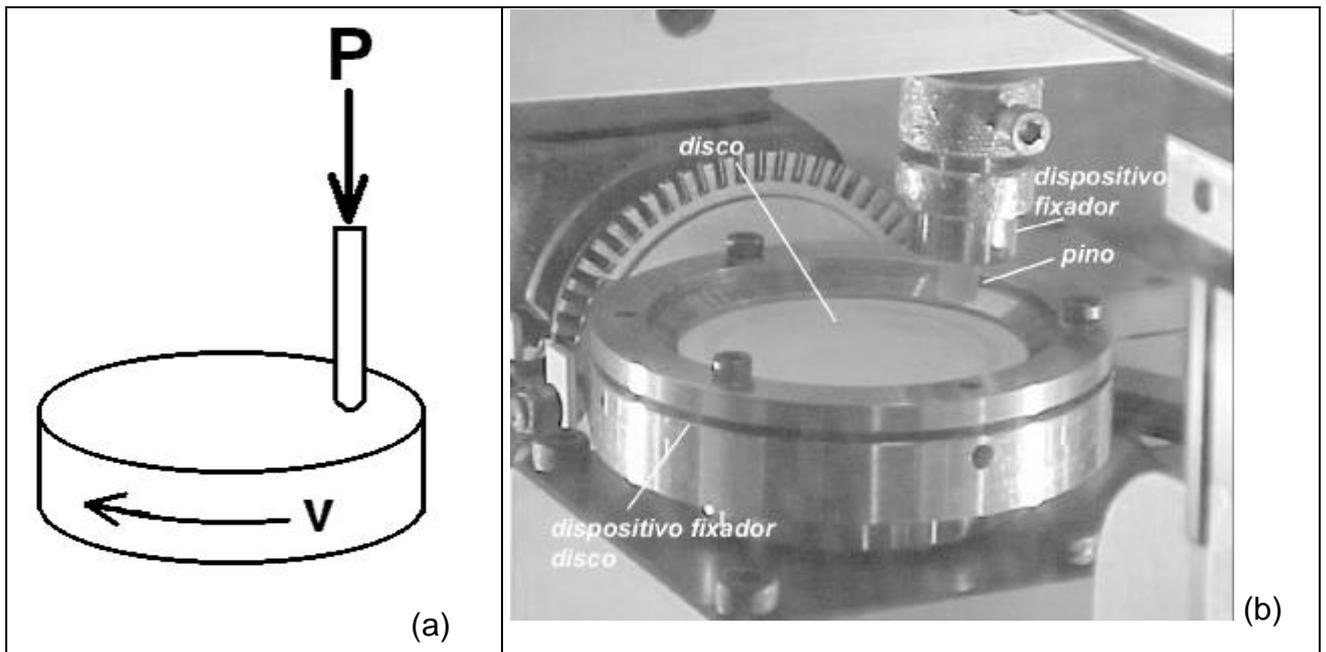


Figura III.7 – Figura esquemática do ensaio pino sobre disco (a) e pino e disco cerâmicos fixados em suporte metálico (b).

A taxa de aquisição utilizada foi de 1 medida a cada 10 segundos. Foram ensaiados pinos do compósito cerâmico  $Al_2O_3-NbC$  e alumina sobre discos de alumina em diferentes níveis de umidade (26,8; 48 e 76,3 % UR). Para verificação da reprodutividade, em cada condição de umidade relativa, os ensaios foram repetidos três vezes.

Para controle da umidade relativa, uma campânula de acrílico foi colocada sobre a mesa do tribômetro e no seu interior foi instalado um ventilador e distribuído por toda câmara recipientes contendo Cloreto de Potássio (KCl) em solução aquosa ou Cloreto de Cálcio di-Hidratado ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) para aumentar ou diminuir, respectivamente, a umidade relativa. No caso dos ensaios realizados em 26,8% UR foram também ligadas lâmpadas incandescentes no interior da câmara e injetado ar sintético super-seco. O sistema de ensaio pode ser visto na figura III.8.

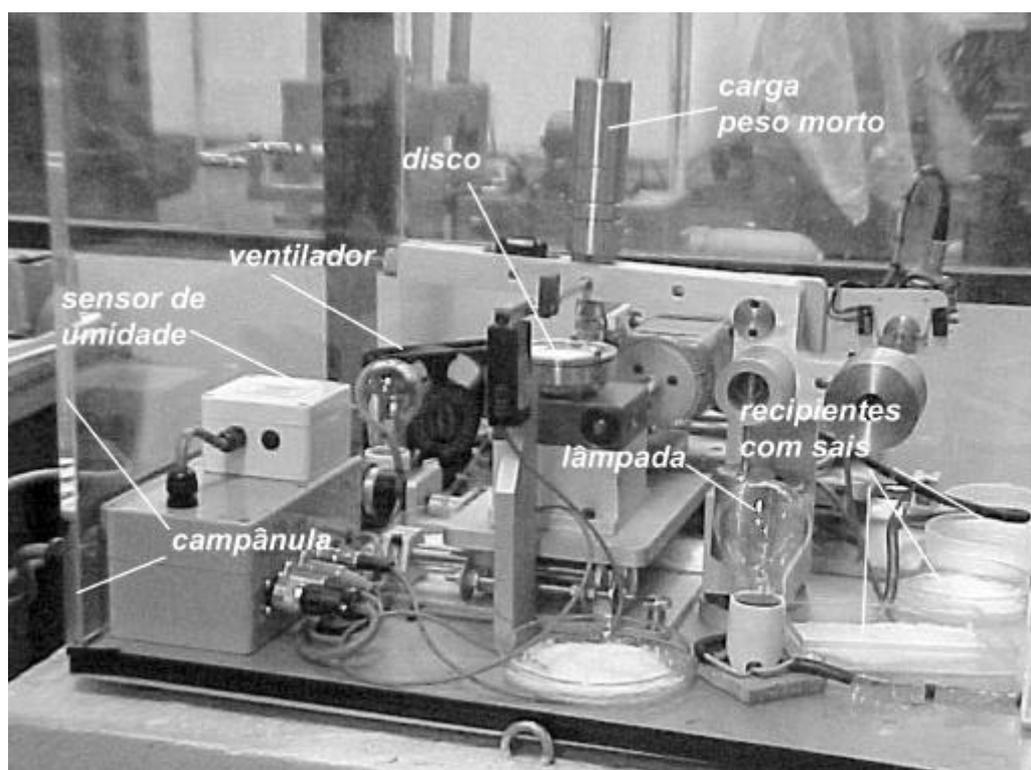


Figura III.8 – Tribômetro com controle de umidade.

O período de preparação da atmosfera, para ser alcançado o nível de umidade relativa desejado no interior da câmara, foi de 6 horas em média.

Para os ensaios realizados com umidade intermediária a câmara foi retirada, pois o ambiente do laboratório possui desumidificadores que mantêm o nível de umidade relativa em torno de 48%.

## IV. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

### IV.1 Análise dos pós de partida

#### IV.1.1 Análise Química

A análise espectrográfica semiquantitativa mostrou baixos teores de impurezas nos pós analisados, em torno de 0,1% e 0,5%, na alumina e no carvão de nióbio respectivamente, os resultados são apresentados nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1 - Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa na  $Al_2O_3$ .

elemento	quantidade (% peso)
Si	0,015
Fe	0,003
Ga	0,003
Mg	0,030
Cr	< 0,001
Ca	0,035
Ti	<0,0020
V	<0,0020
Na	0,010
Zn	<0,0020
Ni	<0,0010
Outros	0,0015
Total	<0,1055

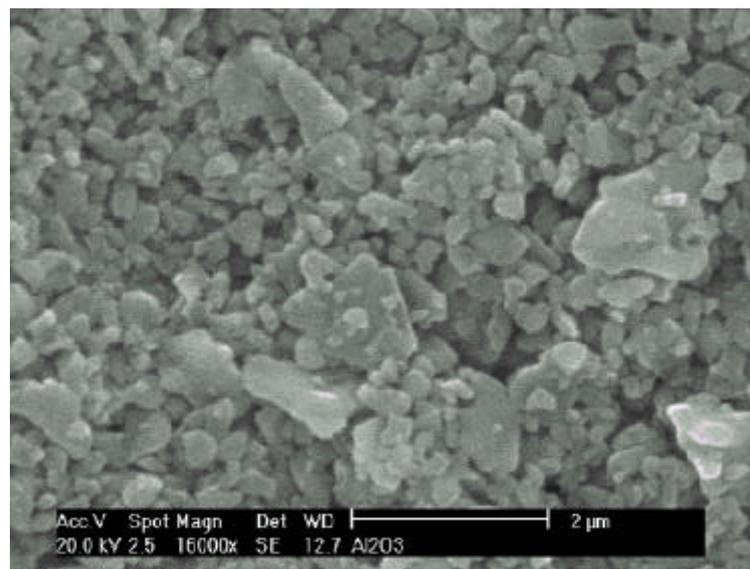
Tabela IV.2 - Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa no NbC.

elemento	quantidade (% peso)
B	<0,003
P	<0,10
Fe	0,08
Cr	0,0040
Ni	0,0045
Zn	<0,15
Si	<0,006
Al	0,08
Mn	<0,0015
Mg	<0,0050
Pb	<0,0045
Sn	<0,003
Bi	<0,0015
V	<0,003
Cu	<0,0045
Co	0,03
Ca	<0,0075
Sb	<0,0045
Total	<0,4925

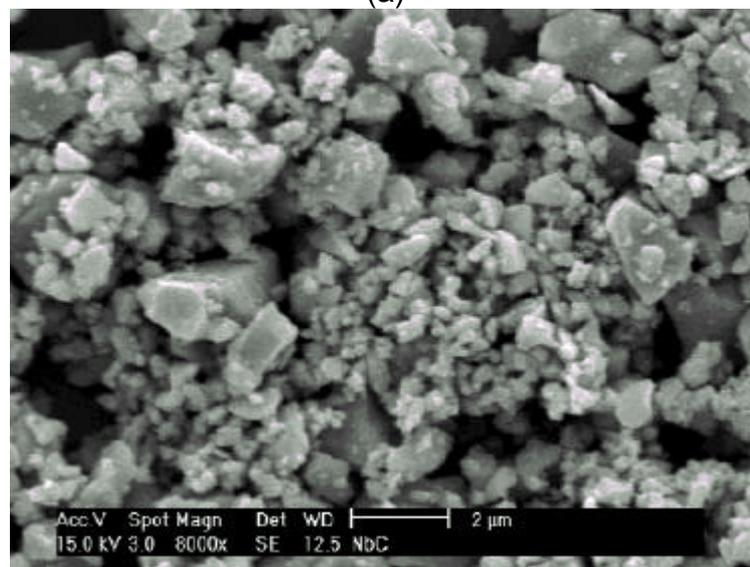
Na Alumina as impurezas mais significativas estão na ordem de 300 ppm, cálcio e o magnésio. Enquanto que no NbC foram detectados zinco e fósforo, até 1500 e 1000 ppm respectivamente, ferro e alumínio também estão presentes na amostra em quantidade razoável 800 ppm.

### IV.1.2 Análise morfológica

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós de partida (alumina e do carbeto de nióbio) são apresentadas na figura IV.1.



(a)



(b)

Figura IV.1 – Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida da alumina (a) e do carbeto de nióbio (b).

Nota-se que as partículas de alumina e de carbeto de nióbio possuem uma grande diversidade quanto ao tamanho, nos dois casos há uma grande quantidade de partículas submicrométricas.

As maiores partículas presentes na micrografia do pó de alumina são de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  e estão em quantidades muito menores que as partículas de tamanho submicrométrico. No caso do pó de carbeto de nióbio, observa-se partículas alongadas que podem atingir  $2\mu\text{m}$  envolvidas por partículas submicrométricas.

#### IV.1.3 – Análise da distribuição granulométrica e superfície específica

Na figura IV.2 são apresentadas as distribuições granulométricas dos pós de partida alumina e carbeto de nióbio.

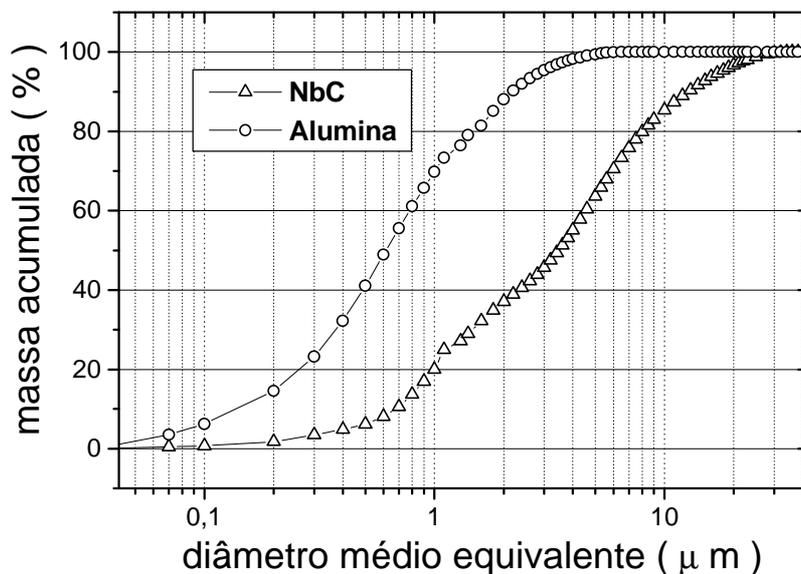


Figura IV.2 – Distribuição granulométrica dos pós de partida.

Na figura IV.2 nota-se a grande diferença dos tamanhos das partículas da alumina e do carbeto de nióbio, já observadas em MEV.

Pela ocorrência de uma inflexão na curva da figura IV.2 para o NbC, podemos dizer que a distribuição granulométrica de suas partículas é bimodal. Este resultado pode ser também observado por MEV, figura IV.1.

Na tabela IV.3 são apresentados os valores de superfície específica e diâmetro médio de partícula dos pós de alumina e carbeto de nióbio.

Os valores de diâmetro médio de partícula foram obtidos por meio da equação IV.1.

$$D = \frac{6}{r.S} \quad (IV.1)$$

onde D = diâmetro médio de partícula (  $\mu\text{m}$  )

$\rho$  = densidade teórica (  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) e

S = superfície específica (  $\text{m}^2/\text{g}$  )

Tabela IV.3 – Valores de superfície específica (S) e diâmetro médio de partícula (D), dos pós de partida de alumina e carbeto de nióbio.

Material	S ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	D ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,82	0,19
NbC	0,90	0,85

O valor de diâmetro médio obtido para os pós de alumina por meio da equação IV.1 é da mesma ordem de grandeza do observado por MEV.

No caso do carbeto de nióbio o valor médio não tem significado, já que a distribuição de partículas é bimodal, como foi discutido a partir dos resultados de

espalhamento de laser (figura IV.2) e confirmado na micrografia obtida por MEV (figura IV.1).

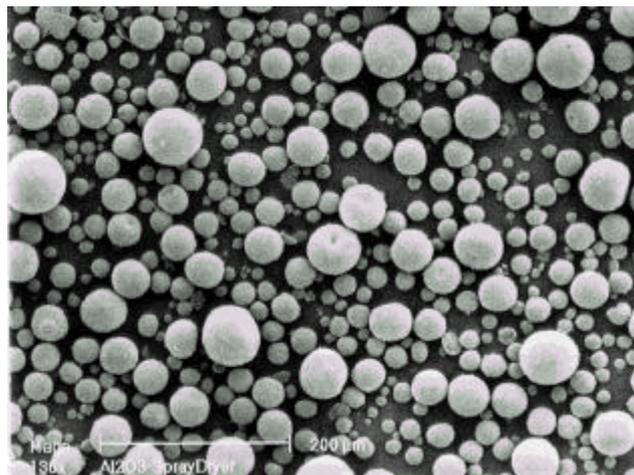
## **IV.2 Análise dos pós processados**

### **IV.2.1 Análise morfológica**

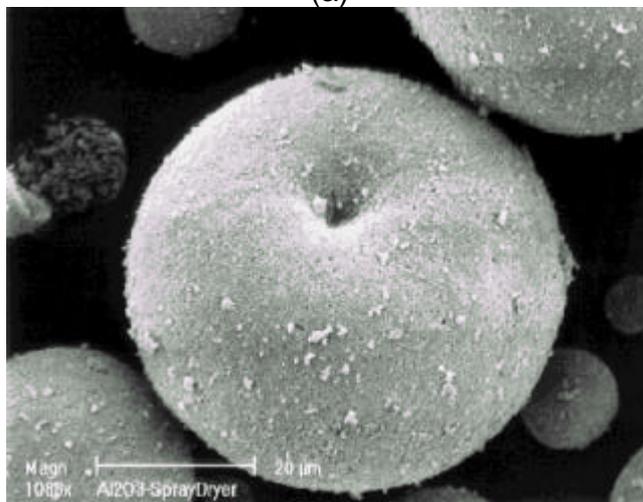
Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas micrografias dos pós atomizados e secos por spray dryer e evaporação rotativa (roto-evaporador), da alumina e do compósito, respectivamente.

Na figura IV.3a observa-se os grânulos do pó de alumina atomizada, os quais apresentam a forma esférica quase perfeita, característica do processo de atomização e secagem por Spray Dryer.

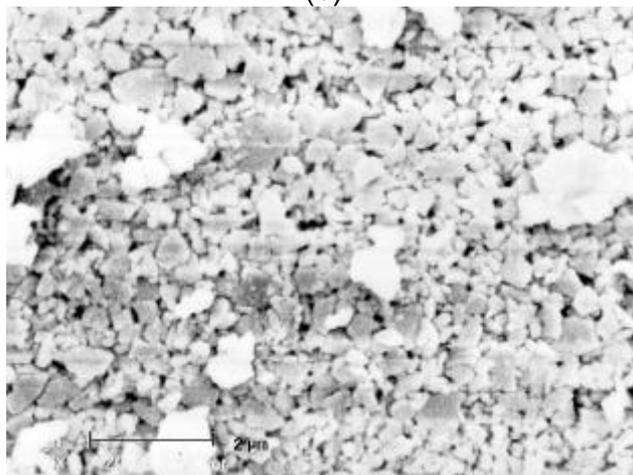
Na figura IV.3b observa-se em maior aumento o grânulo central da figura IV.3a, sua superfície é observada em detalhes na figura IV.3c.



(a)



(b)



(c)

Figura IV.3- Micrografia obtida por MEV do pó processado de alumina;  
(a) vários grânulos, (b) um grânulo, e (c) superfície do grânulo.

O pó do compósito cerâmico após a secagem em roto-evaporador é mostrado na figura IV.4. Constata-se aqui a forma levemente esférica dos grânulos de pó do compósito, figura IV.4a. Verifica-se também uma maior dispersão de tamanhos nos grânulos, se comparado ao método de secagem adotado para o pó de alumina (secagem por spray dryer).

O tamanho dos grânulos do material do compósito cerâmico, obtidos por secagem em roto-evaporador, pode alcançar até 200 $\mu$ m, isto é, aproximadamente quatro vezes os de alumina processada em secagem por spray.

Na figura IV.4b, a superfície de um grânulo do pó do compósito é vista com aumento superior a 18.000X em MEV com elétrons retroespalhados. A grande diferença de número atômico entre o alumínio e o nióbio possibilita a identificação do NbC pelo contraste de imagem. Assim uma partícula alongada de NbC, partícula clara, é encontrada na superfície do grânulo e confirmada por espectro de energia dispersiva (EDS), figura IV.4c.

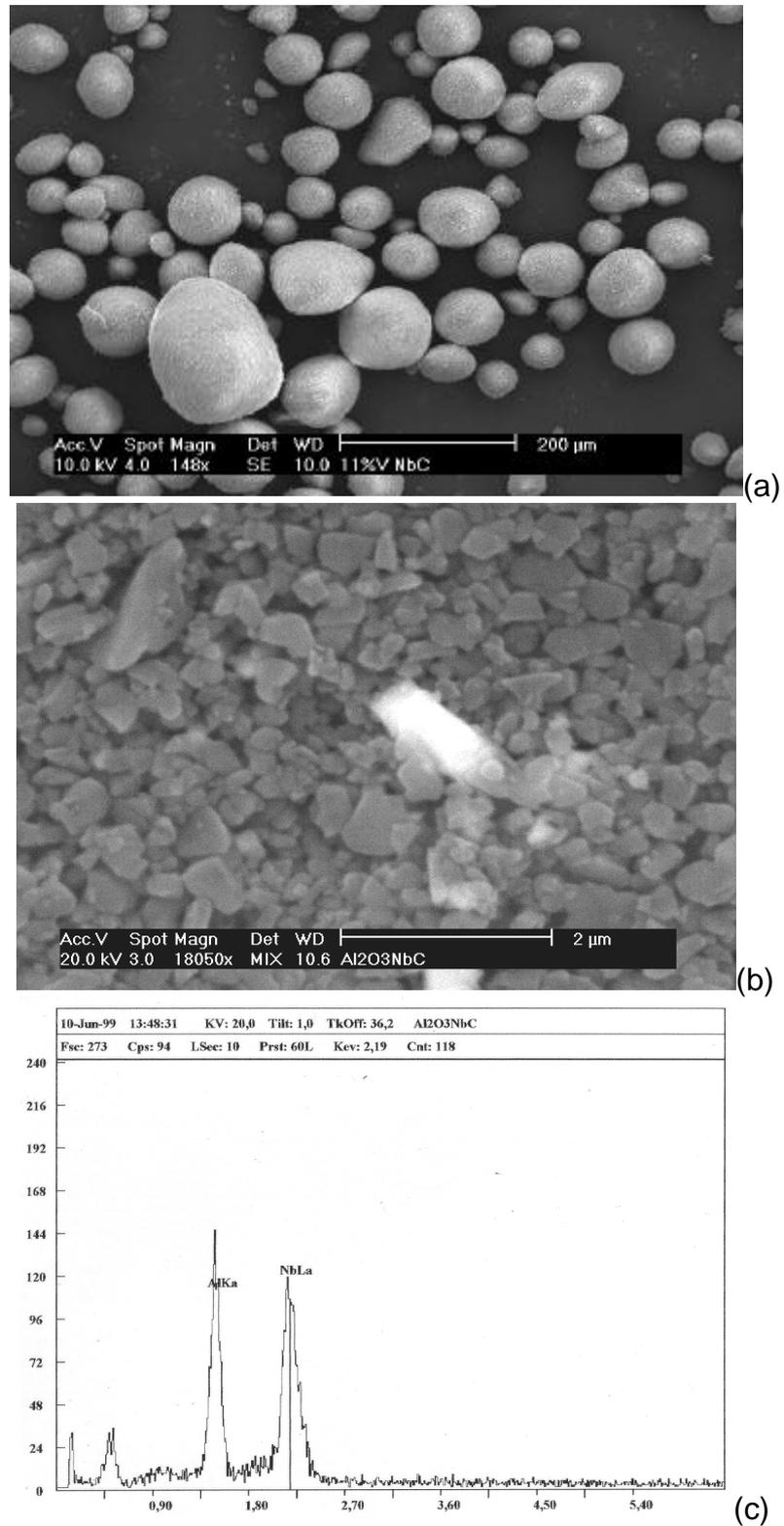


Figura IV.4 – Micrografia do pó do compósito cerâmico; grânulos (a), superfície de um grânulo (b) e espectro de energia dispersiva na região clara da superfície do grânulo (c).

### IV.2.2 Análise da distribuição granulométrica e superfície específica

As figuras IV.5 e IV.6 apresentam distribuições granulométricas da alumina e do compósito, respectivamente.

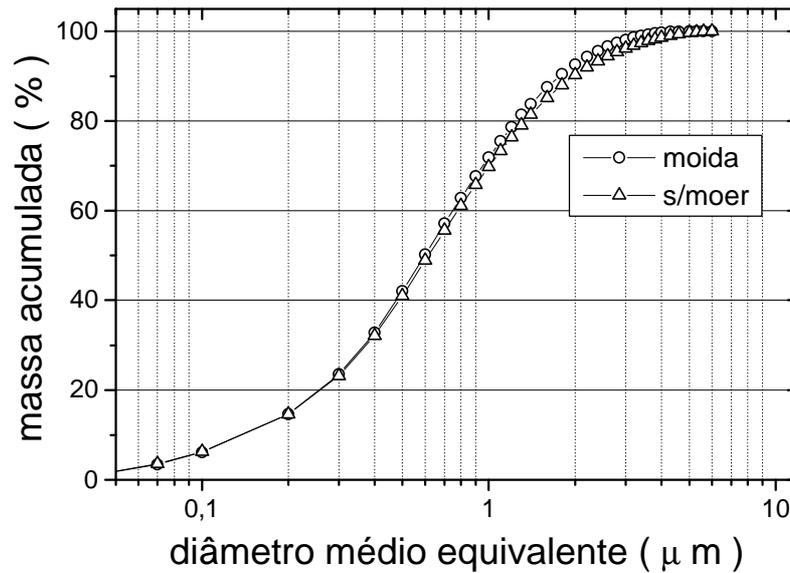


Figura IV.5 – Distribuição granulométrica da alumina de partida e da alumina após moagem por 8 h.

Podemos verificar pela figura IV.5 que após 8 h de moagem não houve alteração da distribuição granulométrica da alumina.

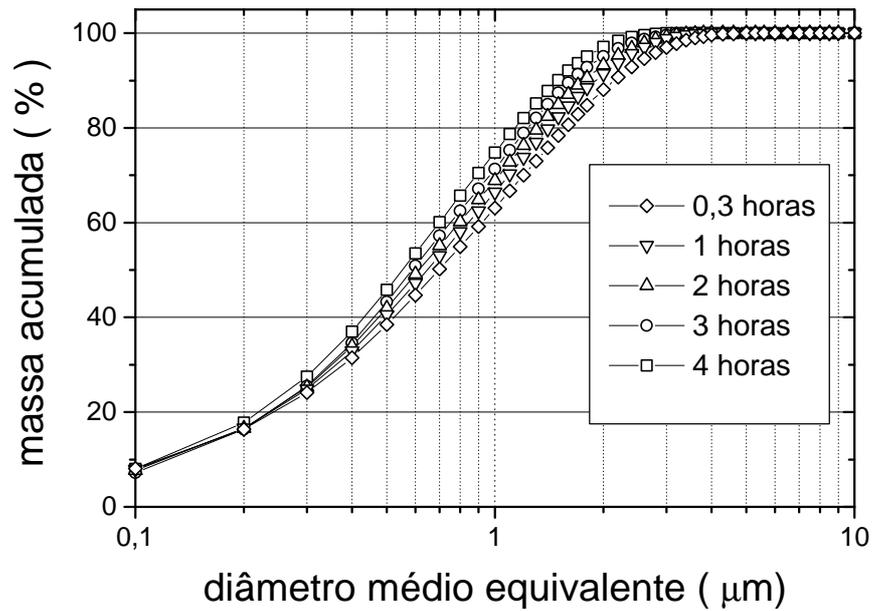


Figura IV.6 – Distribuição granulométrica do composto após diferentes tempos de moagem.

A figura IV.7 apresenta valores de diâmetro médio do composto, obtidos por espalhamento de laser, após diferentes tempos de moagem.

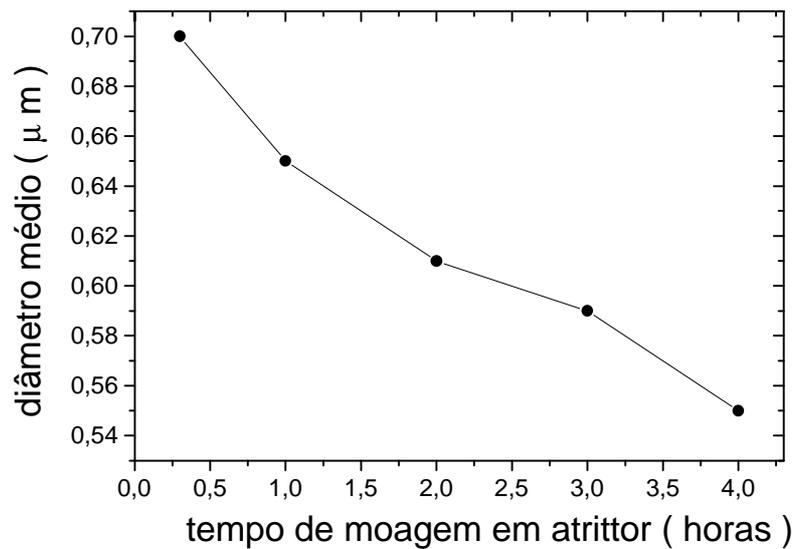


Figura IV.7 – Valores de diâmetro médio dos pós do composto em função do tempo de moagem em atritor.

Os valores de diâmetro médio apresentados na figura IV.7 foram obtidos pela análise por espalhamento de laser. Após 4 h de moagem houve uma redução de 0,7  $\mu\text{m}$  para 0,55  $\mu\text{m}$  (aproximadamente 21 %) no diâmetro médio.

Na tabela III.4 são apresentados os valores de superfície específica e diâmetro médio de partícula do pó do compósito. O valor de diâmetro médio de partícula foi calculado pela equação IV.1.

Tabela IV.4 – Valores de superfície específica (S) e diâmetro médio de partícula (D), do pó do compósito cerâmico.

Material	S ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	D ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - NbC	9,20	0,19

Comparando os valores de diâmetro médio obtidos por espalhamento de laser e por superfície específica, podemos concluir que o primeiro está relacionado a aglomerados de partículas e que no processo de moagem houve quebra desses aglomerados.

### IV.3 Estudo da sinterização por dilatométrica

Os ensaios em dilatômetro de alta temperatura foram efetuados com o objetivo de definir as condições em que deveriam ser sinterizados os corpos de prova ( taxa de aquecimento, temperatura e tempo da isoterma de sinterização).

O principal resultado deste ensaio é a retração linear (  $\Delta L/L_0$  ) em função da temperatura e é apresentado na figura IV.8. A retração linear também pode ser

apresentada em função do tempo, se a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) for constante durante o ensaio.

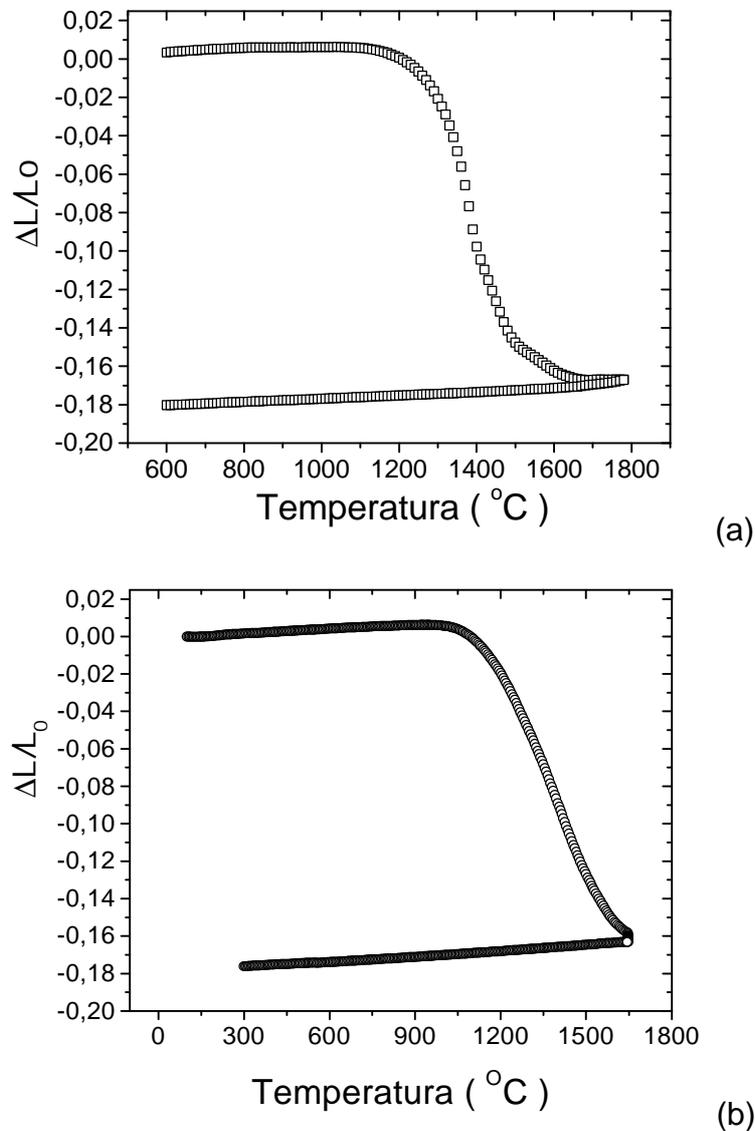


Figura IV.8 – Variação de retração linear durante a sinterização compósito (a) e alumina (b).

Pode-se observar que a densificação da amostra do compósito, vista na figura IV.8a, atingiu seu valor máximo pouco antes de ser alcançado o patamar de temperatura programado, 1780  $^{\circ}\text{C}$ . Com comportamento diferente, a amostra de

alumina continuou retraindo mesmo após ser atingido o patamar de 1650 °C, como pode ser visualizado na figura IV.8b.

A variação da retração linear em função da temperatura durante o aquecimento é vista em detalhes na figura IV.9, para o compósito e para alumina; onde a taxa de variação da retração linear em função da temperatura foi calculada e acrescentada ao gráfico.

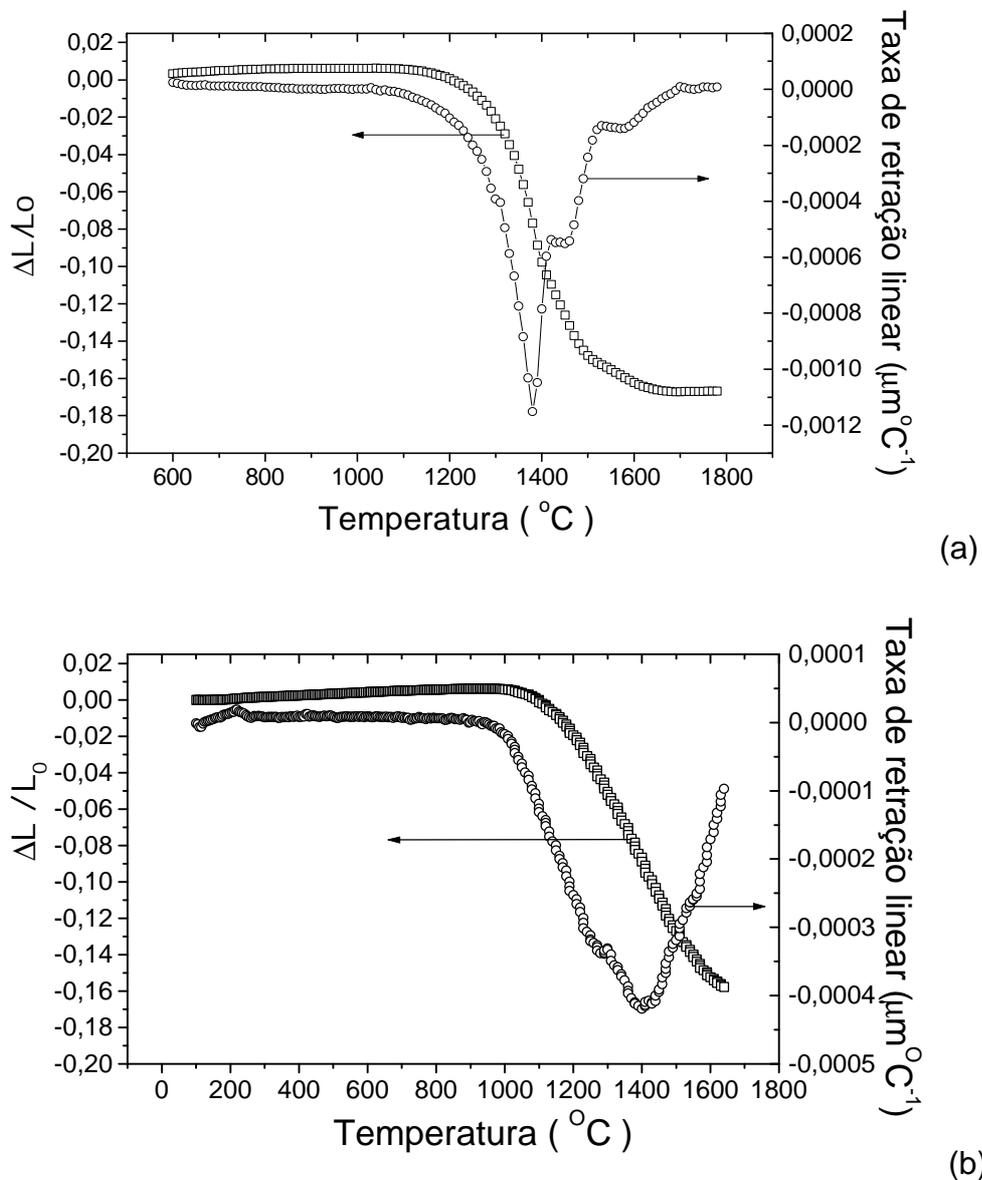


Figura IV.9 - Retração linear e taxa de retração em função da temperatura, (a) compósito e (b) alumina.

Observa-se na figura IV.9a que a taxa da retração linear na amostra do compósito é próxima de zero em 1700 °C, o que indica que com o uso da taxa de aquecimento de 10 °C/min foi fornecida energia suficiente para a densificação do material antes mesmo de atingir a temperatura máxima programada de 1780 °C. Observa-se também a máxima taxa de retração em 1380 °C. Outra importante região na curva da taxa de retração ocorre em torno de 1420 °C. Estudos anteriores [54, 96, 97] mostraram que a presença de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no compósito de matriz alumina acarreta este comportamento. Estudando o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC, Jang e colaboradores [96] identificaram, por meio de difração de raios X, a formação da fase YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) resultante da reação em estado-sólido entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por volta de 1400°C. Alguns anos depois, estudando o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sato e Carry [97] analisaram a microestrutura no início e no final deste pico, e observaram um aumento substancial no tamanho de grão da alumina e na concentração de ítrio nos contornos de grãos. Concluíram que este comportamento anômalo na curva da taxa de retração é decorrente da saturação de ítrio na matriz de alumina, que segrega nos contornos provocando assim a formação de YAG e o crescimento de grão da alumina. Portanto, o comportamento anômalo na taxa de retração em torno de 1420 °C é atribuído a formação de YAG no compósito cerâmico. Uma outra mudança na curva da taxa de retração linear ocorre em torno de 1530 °C, no entanto não é explicada neste trabalho, necessitando de investigação posterior.

A taxa máxima de retração linear da amostra de alumina ocorre em 1400 °C, como pode ser vista na figura IV.9b. Nota-se também nesta figura que ao atingir o patamar de temperatura de 1650 °C, a amostra ainda retrai a uma taxa de aproximadamente 10<sup>-4</sup> μm°C<sup>-1</sup>, indicando que a energia fornecida não foi suficiente

para completa densificação, sendo necessário que a amostra permaneça por mais tempo a 1650 °C para aumentar a sua densidade. O comportamento final da amostra de alumina durante sinterização em dilatômetro, em isoterma de 1650 °C/60min, é apresentado na figura IV.10.

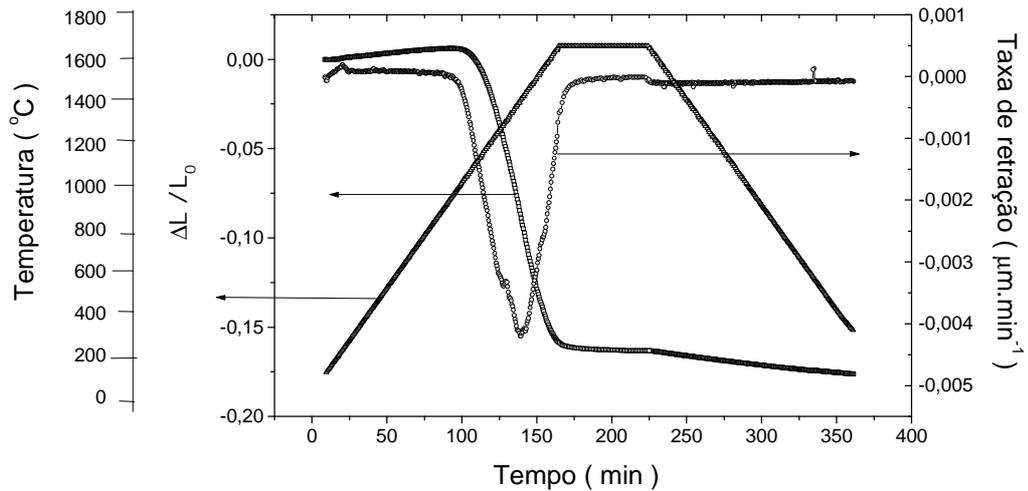


Figura IV.10 – Ciclo de sinterização em dilatômetro para a amostra de alumina.

Na tabela IV.5 são apresentados os principais resultados dos ensaios de dilatometria em alta temperatura.

Tabela IV.5 - Temperaturas de início da retração ( $T_{ir}$ ) e da máxima taxa de retração linear ( $T_m$ ), da alumina e do compósito.

Amostra	$T_{ir}$ (°C)	$T_m$ (°C)
$Al_2O_3$	1100	1400
$Al_2O_3-NbC$	1210	1380

Após estes ensaios de dilatometria foram determinadas as condições de sinterização para o compósito e para a alumina, já descritas em III.2.4.

#### IV.4 Determinação da densidade aparente e da perda de massa

Na tabela IV.6 são apresentados os resultados de perda de massa, densidade a verde ( $D_{verde}$ ) e densidade aparente ( $D_{aparente}$ ), em função da densidade teórica ( $D_{teórica}$ ) que, para o compósito, foi calculada pela regra das misturas.

Tabela IV.6 – Densidades e perda de massa da alumina e do compósito.

Material	$D_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_{verde}$ (%Dt)	$D_{aparente}$ (%Dt)	Perda de massa (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98	56,8 ± 0,2	95,5 ± 0,2	2,25 ± 0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	4,42	58,9 ± 0,3	96,3 ± 0,4	1,36 ± 0,08

Os valores de densidade a verde obtidos para os dois materiais foram diferentes, apesar de ter sido aplicada a mesma pressão na conformação dos corpos de prova.

No processamento da alumina foram adicionados aditivos e ligante durante a moagem em moinho de bolas; já no caso do compósito nada foi acrescentado aos pós. Aparentemente, a maior perda de massa nas amostras de alumina se deve a queima dos aditivos de conformação, inseridos durante a moagem e mistura dos pós em moinho de bolas.

Os valores de densidade aparente obtidos ( $\approx 96\%Dt$ ), permitem concluir que o processo de densificação foi satisfatório, restando apenas porosidade fechada [14, 35], o que facilitará a comparação dos materiais quanto a perda de volume nos ensaios de desgaste.

## IV.5 Caracterização Microestrutural

### IV.5.1 Determinação das fases por Difração de Raios X

Foram obtidos difratogramas de raios X para os pinos de alumina e do compósito cerâmico, apresentados na figura IV.11.

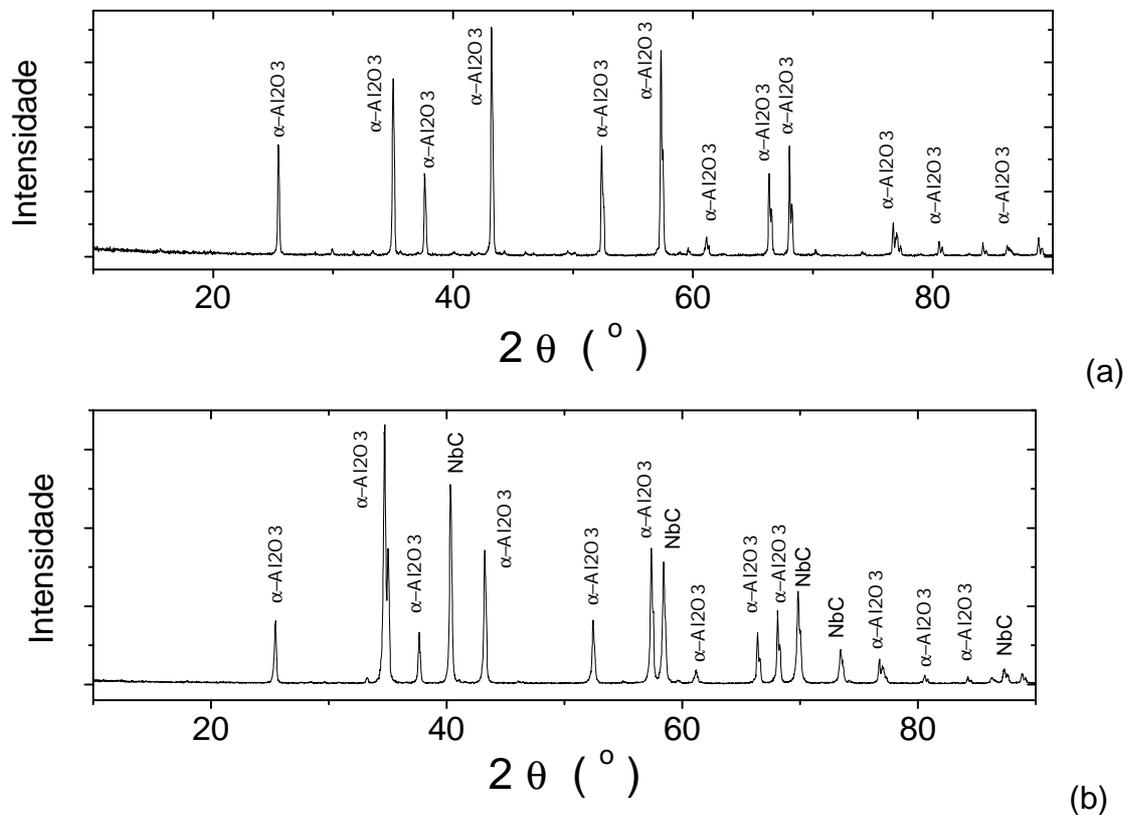


Figura IV.11 – Difratogramas de raios X; (a) alumina e (b) compósito cerâmico.

O difratograma da amostra de alumina (figura IV.11a), apresenta raias que permitem identificar a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, também estão presentes no

difratograma raias de menor intensidade consideradas sem relevância na abordagem deste trabalho e portanto não investigadas.

Na amostra do compósito verifica-se a presença das fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e NbC, figura IV.11b. As raias de menor intensidade não identificadas, indicam a presença de outras fases em pequenas quantidades que são consideradas irrelevantes neste trabalho. Nenhuma raia de difração relativa as fases  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  ( YAG ) foi encontrada. A pequena quantidade de ítria introduzida ao sistema (0,4 vol%) está no limite de detecção da técnica de difração de raios X, entretanto como já foi discutido o limite de solubilidade do ítrio na alumina- $\alpha$  é muito baixo [52], e segundo vários trabalhos quando ultrapassado favorece a formação da fase YAG nos contornos de grão [53, 54, 98]. Portanto não deve haver  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presente na amostra do compósito, e o ítrio presente no sistema está em maior quantidade na fase YAG, formada no tratamento térmico da sinterização, e não foi encontrada devido sua pequena quantidade. Também não foram detectadas raias de difração de possíveis fases cristalinas formadas pela oxidação do NbC ou pela possível reação entre a alumina, o carbetto de nióbio e o grafite do forno.

#### **IV.5.2 Ceramografia**

Superfícies de seções transversais das amostras polidas e atacadas termicamente da alumina e do compósito são apresentadas nas figuras IV.12 e IV.13.

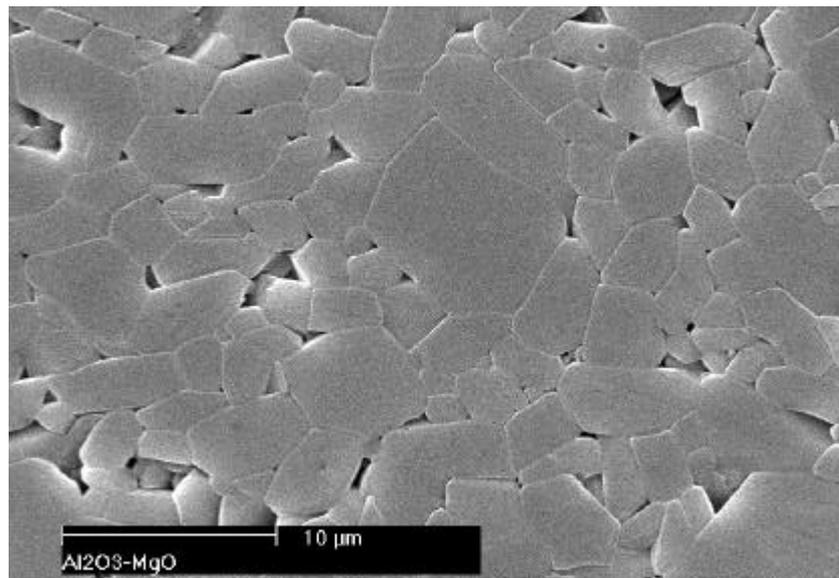


Figura IV.12 – Micrografia obtida por MEV da superfície da alumina polida e atacada à 1550 °C / 10 minutos ao ar.

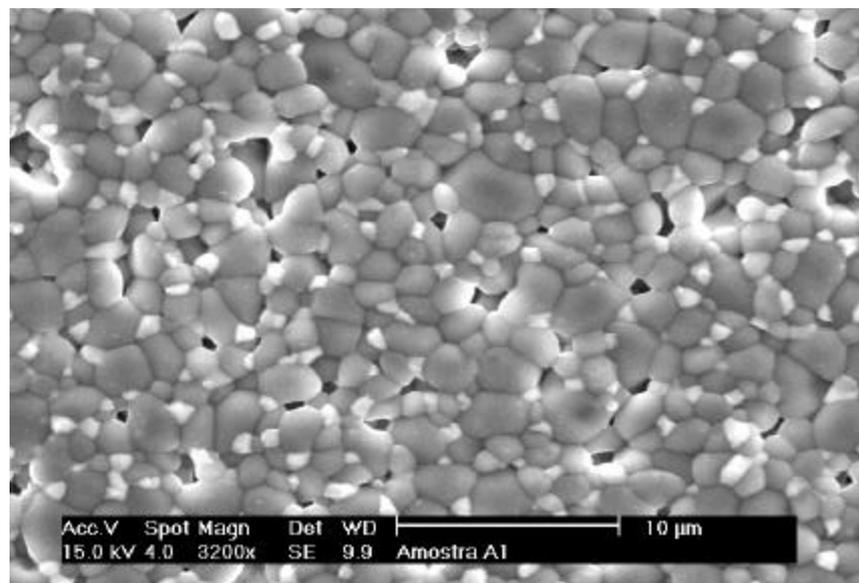


Figura IV.13 - Micrografia obtida por MEV da superfície do compósito polida e atacada sob vácuo (10<sup>-2</sup>Torr) à 1550 °C / 10 minutos.

Conclui-se da figura IV.13 que por meio da metodologia utilizada no processamento foi obtida uma dispersão homogênea das partículas de carbeto de nióbio (grãos claros).

É possível avaliar pelas micrografias, que o tamanho médio de grão da alumina na figura IV.12 é muito maior do que na amostra que possui a fase NbC figura IV.13. Estudos anteriores em compósitos cerâmicos [23, 96, 99] concluem que, a adição de partículas de segunda fase inibe o crescimento de grão da matriz de alumina devido ao efeito *pinning*. Observa-se também na figura IV.12, que a amostra de alumina exibe uma maior variação do tamanho de grão, em comparação com a amostra do compósito, figura IV.13.

O tamanho médio de grão da alumina, obtida por meio do software de análise microestrutural Quantikov [94], é apresentada na tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Diâmetro médio de grãos de alumina na alumina sinterizada e no compósito

Amostra	Diâmetro médio de grão da alumina ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2,6 \pm 0,7$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$	$1,2 \pm 0,4$

A análise de micrografias obtidas em microscópio óptico, como as apresentadas na figura III.3, possibilitou a determinação da fração de área ocupada pelas partículas de carbeto de nióbio em amostras do compósito cerâmico. O valor calculado dessa fração foi  $(11,5 \pm 0,3) \%$ .

Devido adição do carbeto de nióbio, o compósito apresenta uma microestrutura homogênea e alumina com menor tamanho de grão, conforme é apresentado na tabela IV.7 e na figura IV.13.

A fase YAG não é visualizada na micrografia apresentada na figura IV.13; podendo apenas ser localizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão

(MET). Em estudo anterior [54], utilizando-se MET a fase YAG foi localizada e identificada preferencialmente na região de contornos de grão da alumina, conforme já discutido.

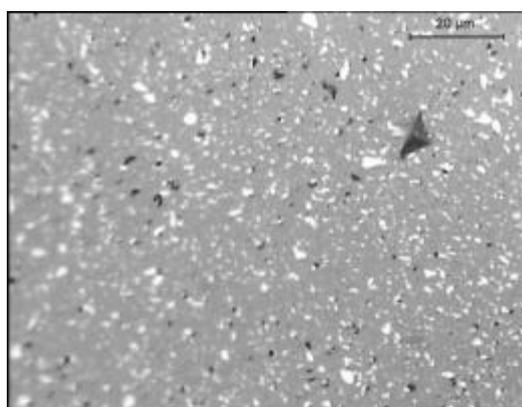
#### IV.6 Módulo Elástico

O módulo elástico medido em superfícies polidas, é apresentado na tabela IV.8.

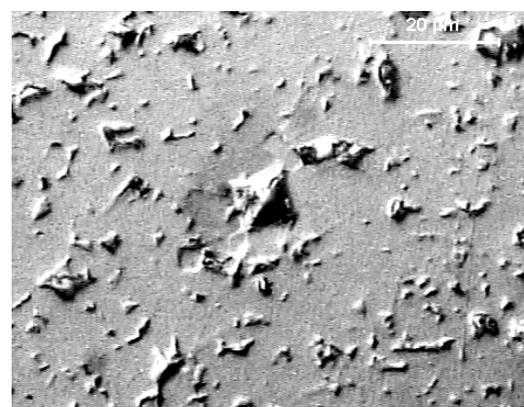
Tabela IV.8 – Valores de módulo elástico para alumina e para o compósito

Amostra	Módulo de elasticidade ( GPa )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$343 \pm 2$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$	$373 \pm 2$

Nas figuras IV.14a e IV.14b são apresentadas as impressões típicas geradas pelo ensaio, no compósito e na alumina respectivamente. Na figura IV.15 é apresentado espaçamento entre as impressões.



a



b

Figura IV.14 – Micrografias obtidas por microscopia óptica mostrando as impressões típicas geradas no ensaio, (a) compósito e (b) alumina.

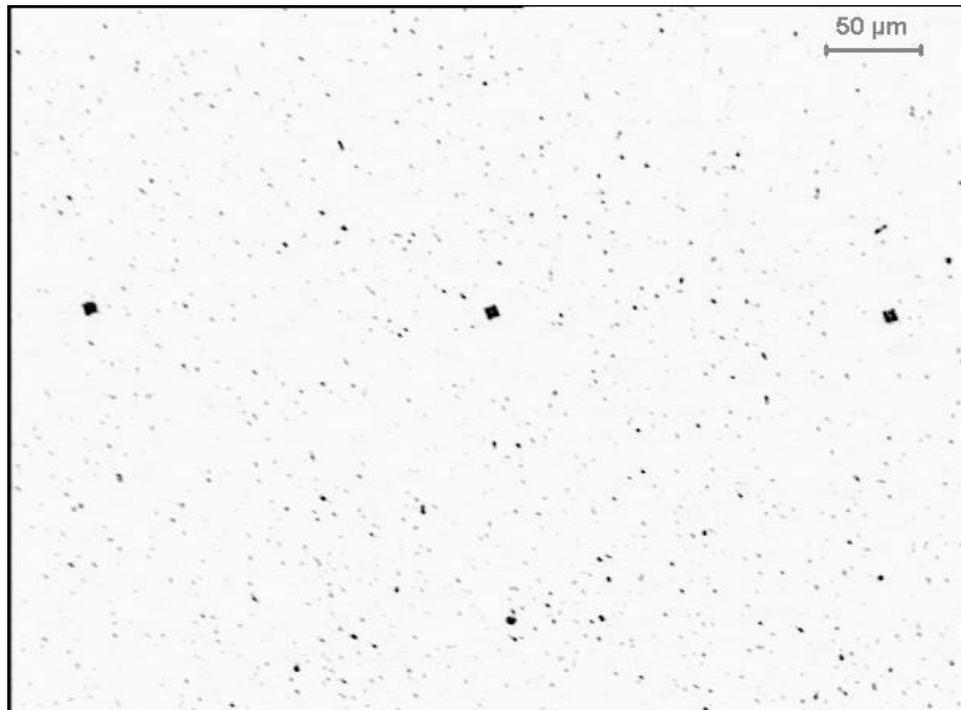


Figura IV.15 - Micrografias obtidas por microscopia óptica mostrando o espaçamento entre as impressões geradas pelo ensaio.

O valor do módulo elástico obtido para alumina encontra-se abaixo do citado na literatura [23], 380 GPa; este resultado pode ser explicado por dois motivos: devido a quantidade de poros ainda presentes no material, aproximadamente 4%, e as condições da superfície, pois o arrancamento de grãos foi muito maior na alumina do que no compósito.

No caso do compósito cerâmico, devido a falta de referências disponíveis na literatura, a comparação foi feita com valores obtidos pela regra das misturas. Neste caso o valor medido aproximou-se do calculado 375 GPa.

Nota-se pelo tamanho das impressões (diagonais medindo aproximadamente 11  $\mu\text{m}$ ), que a área da impressão é superior ao tamanho médio de grãos, validando

assim a técnica aqui adotada. Este método para determinação do módulo elástico já têm sido utilizado em materiais frágeis [100, 101, 102].

#### IV.7 Dureza

Um dos obstáculos para determinação da dureza em materiais frágeis é a dependência do valor obtido com a variação da carga [54, 102-107]. Em geral ocorre diminuição do valor de dureza com o aumento da carga. Portanto, é comum aos ceramistas a construção da curva dureza em função da carga.

Para os materiais estudados, a dependência da dureza com a carga aplicada, utilizando-se penetrador Vickers, é apresentada na figura IV.16. Na faixa de cargas utilizadas 4,9 a 98N, as amostras exibem grande variação no valor da dureza, o que dificulta a comparação das cerâmicas baseando-se apenas em uma medida a uma determinada carga.

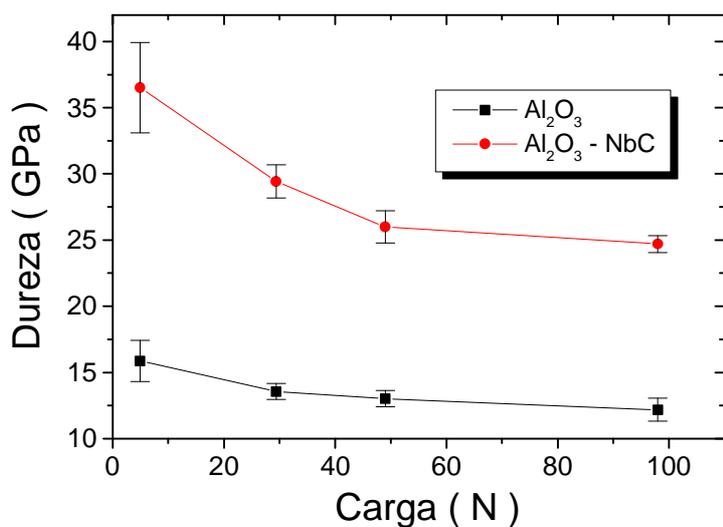


Figura IV.16 –Dureza calculada em função da carga aplicada, penetrador Vickers.

Para ambos materiais nota-se, que na faixa de 49 a 98N não há variação no valor da dureza com o aumento da carga.

Em uma série de publicações Lawn [108 -111] mostrou como as impressões mudam do comportamento dominado por deformação para o comportamento dominado por fratura, a partir de uma carga crítica. Na ocorrência da fratura vários tipos de trincas ( mediana, radial, lateral, cônica, etc) podem se formar, dependendo da geometria do penetrador. Tais tipos de trincas podem estar relacionados com a carga, a dureza, a tenacidade e o seu próprio tamanho, quando ocorre o alívio do campo de tensões no seu desenvolvimento [73].

Enquanto a identificação pela visualização da trinca na superfície é um processo de grande dificuldade, a transição para o comportamento dominado por fratura pode ser feita por método alternativo, isto é, com a identificação do ponto de transição na curva dureza em função da carga aplicada [107]. A determinação do ponto de transição deve ser feito em trabalho posterior, na faixa de cargas entre 30 a 60N.

A dispersão dos valores de dureza para alumina citados na literatura é muito grande, podendo variar de 10 a 23 GPa, dependendo das condições em que os testes foram realizados e de características microestruturais dos materiais estudados [112]. Terheci [113], processando alumina para ensaios tribológicos, obteve  $17 \pm 1,1$  e  $15,6 \pm 0,5$  GPa em amostras densas, com tamanhos de grão de 4 e 8  $\mu\text{m}$ , utilizando 49N de carga aplicada. Estudando aluminas com tamanhos médios de grão entre 3 e 0,4  $\mu\text{m}$  Krell [114] mostrou que a dureza aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão na faixa de 16 a 23 GPa. Investigações de Krell e Blank [115] indicam que ocorre um aumento de 18 para 23 GPa no valor da dureza, medida

com penetrador Vickers, quando o tamanho médio de grão da alumina diminui de 2 para 1 $\mu$ m.

No caso do compósito cerâmico Pasotti [54] obteve 18 GPa utilizando carga de 49,05N em material com composição semelhante, mas com características microestruturais diferentes, em virtude da rota de processamento adotada. O valor dureza medida em torno de 25GPa no compósito cerâmico é decorrente a variações microestruturais como a diminuição do tamanho médio de grão da alumina [114, 115], somando-se ao efeito do reforço devido a adição de partículas de carbeto de nióbio, segunda fase dura [116, 117].

Na tabela IV.9 são apresentados os valores de dureza na faixa de menor variação com a carga aplicada. Nota-se que não há diferença nos valores de dureza medidos com a carga de 49 e 98 N.

tabela IV.9 – Valores de dureza para alumina e para o compósito

Materiais	Dureza Vickers (49N) GPa	Dureza Vickers (98N) GPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0 $\pm$ 0,6	12,1 $\pm$ 0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	26 $\pm$ 1	24,7 $\pm$ 0,6

#### IV.8 Tenacidade à fratura

Os resultados das medidas de tenacidade à fratura, pela técnica de impressão Vickers, são apresentados na tabela IV.10. As cargas utilizadas na avaliação desta propriedade estão entre parênteses ao lado do valor da tenacidade à fratura obtida.

Tabela IV.10 – Valores obtidos para tenacidade à fratura

Materiais	$K_{Ic}$ M Pa m <sup>1/2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3 ± 0,4 (98N)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	4,3 ± 0,2(147N)

Os resultados de tenacidade à fratura para alumina, medida pelo mesmo método, encontrados na literatura [14, 35, 112] apresentam valores de 3 a 4 MPa.m<sup>1/2</sup>. Portanto, a variação dos valores de tenacidade à fratura é alta, e ocorre devido as diferentes características microestruturais de cada alumina estudada.

No caso do compósito, devido a ausência de estudos deste material, sua comparação pode ser feita com o compósito alumina/carbeto de titânio obtido via sinterização com pressão atmosférica, que possui vários trabalhos já publicados, alguns utilizando a equação proposta por Antis e colaboradores [95], a mesma utilizada neste trabalho para o cálculo da tenacidade à fratura.

Wook [118] utilizando o modelamento de Antis [95] para determinação da tenacidade à fratura do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30%wtTiC sinterizado com pressão atmosférica, obteve 4,2 MPa m<sup>1/2</sup>. Cutler [119, 120], estudando este material obtido pelo mesmo processo, obteve 4,3 e 4,4 MPa m<sup>1/2</sup> com adição de 26 e 30 peso% de

TiC respectivamente. Em um dos primeiros trabalhos sobre este compósito, Buljan [121] adicionando 30 peso% de TiC a alumina obteve o valor da tenacidade à fratura de  $4,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Os valores de tenacidade à fratura são praticamente idênticos, e a pequena divergência neles pode ser entendida como a resposta de diferentes características microestruturais dos materiais sinterizados, como tamanho de grão da matriz, da partícula, quantidade adicionada de carbetto, homogeneidade da microestrutura e sobretudo das condições de interface matriz/partícula, decorrentes do processamento de cada compósito. Portanto, o valor obtido para tenacidade à fratura do compósito cerâmico estudado está coerente com valores encontrados na literatura.

Na figura IV.17 são apresentadas impressões típicas obtidas para medida da tenacidade à fratura. Na figura IV.17b nota-se a presença de trincas radiais secundárias.

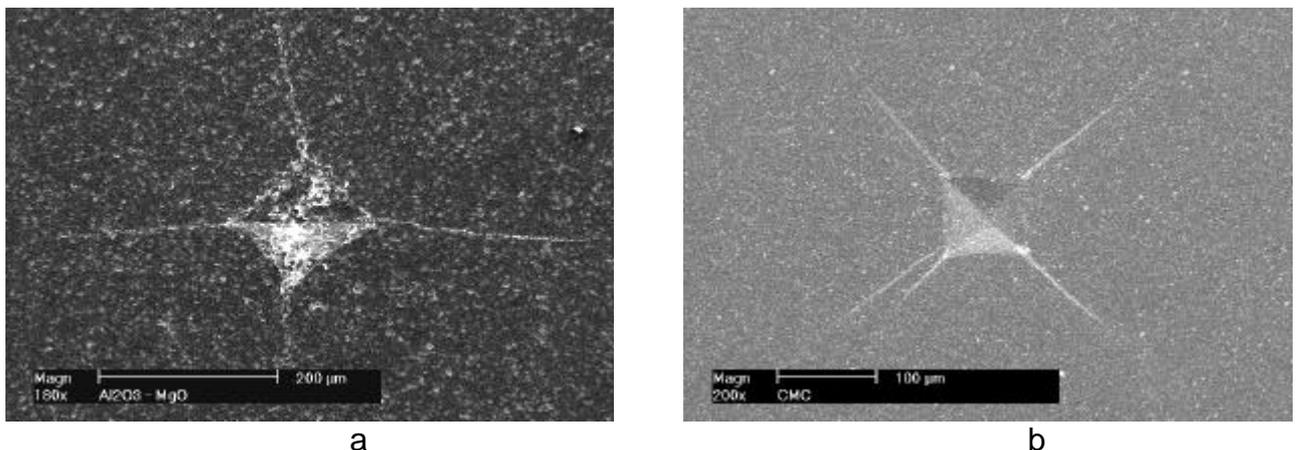
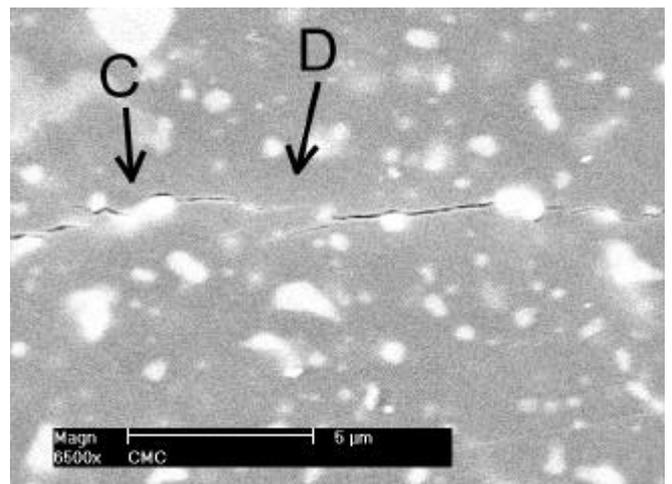
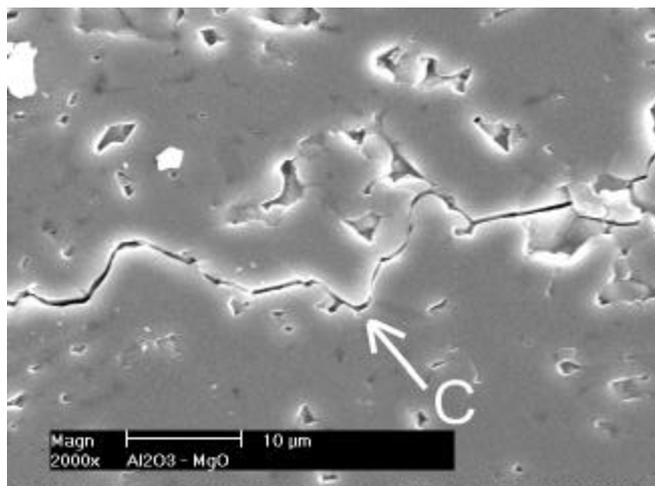
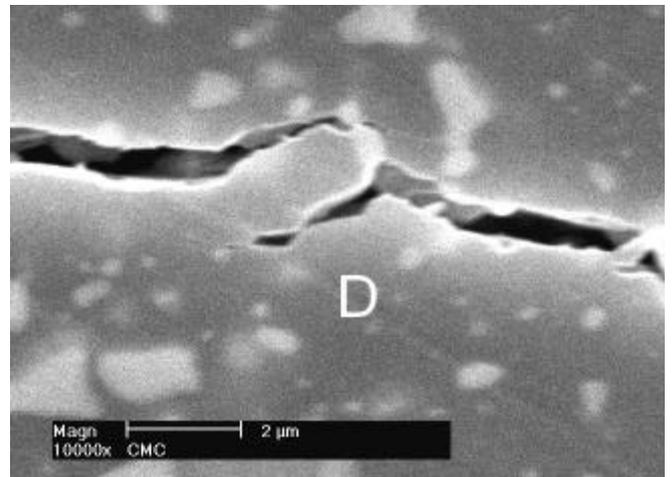
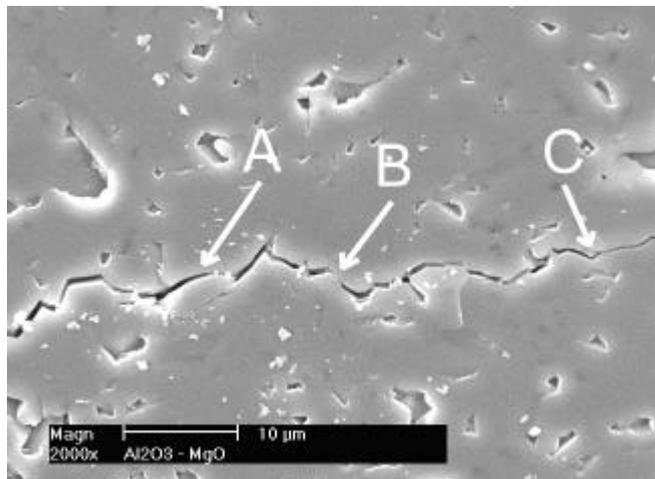
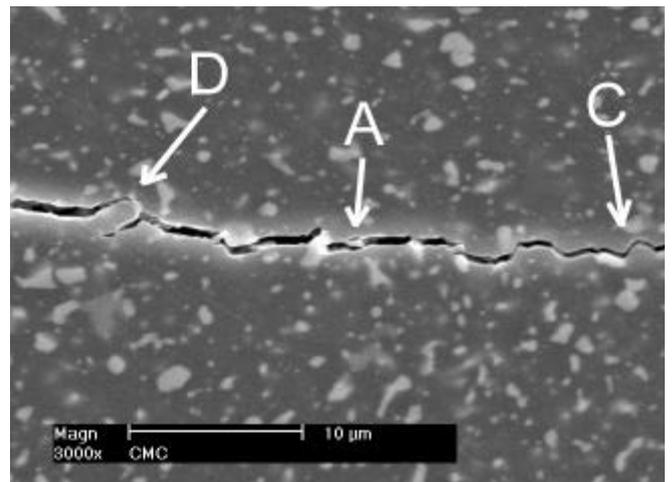
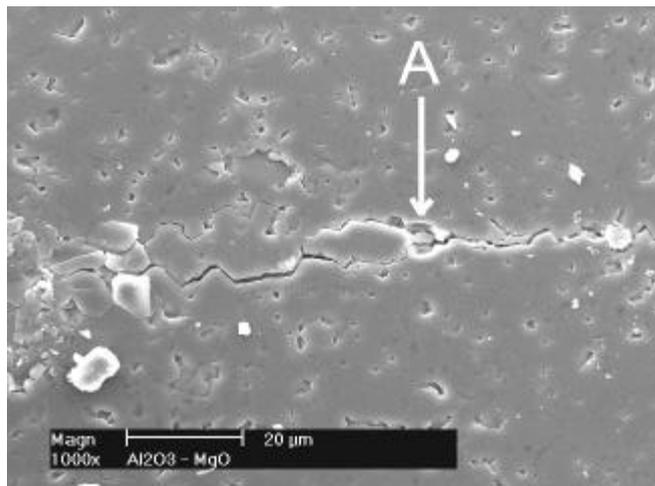


Figura IV.17 – Micrografias obtidas por MEV de impressões típicas obtidas na medida da tenacidade à fratura, (a) alumina e (b) compósito.

A adição de partículas cerâmicas à alumina causa tensões residuais de tração ou de compressão dependendo da relação de coeficiente de expansão térmico partícula/matriz, conforme discutido no capítulo II.

Utilizando-se a equação II.1, admitindo-se  $\Delta T=1000$ , e os valores apresentados na Tabela II.3; obtém-se a tensão residual de tração circunferencial (hoop) 282 MPa para  $Al_2O_3-NbC$ . A adição de partículas de diborato de titânio ou carbeto de boro causam tensão residual de tração circunferencial de 103 MPa e 576 MPa, respectivamente, e melhora os valores de tenacidade à fratura em relação a matriz em até 30%, dependendo do volume adicionado [48]. Portanto a tensão residual gerada no compósito  $Al_2O_3-NbC$  é um importante fator para melhoria da tenacidade, cabendo melhor investigação quanto ao efeito do YAG nas características de interface deste compósito.

Na figuras IV.18 são identificados os mecanismos atuantes para o aumento da tenacidade nos materiais estudados; arrancamento de grão ( A ), atrito no contato entre superfícies geradas pela trinca ( B ), deflexão de trinca ( C ) e ponte na trinca (D).



(a) alumina

(b)compósito

Figura IV.18 – Micrografias obtidas por MEV mostrando trincas provocadas com penetrador de diamante Vickers, evidenciando os mecanismos de tenacificação na alumina (a) e no compósito cerâmico (b).

### IV.9 Atrito e desgaste

Na figura IV.19 são apresentadas as curvas do coeficiente de atrito em função da distância percorrida no deslizamento de pinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$  contra discos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ao ar com 26,8% , 48% e 76,3% de umidade relativa (UR).

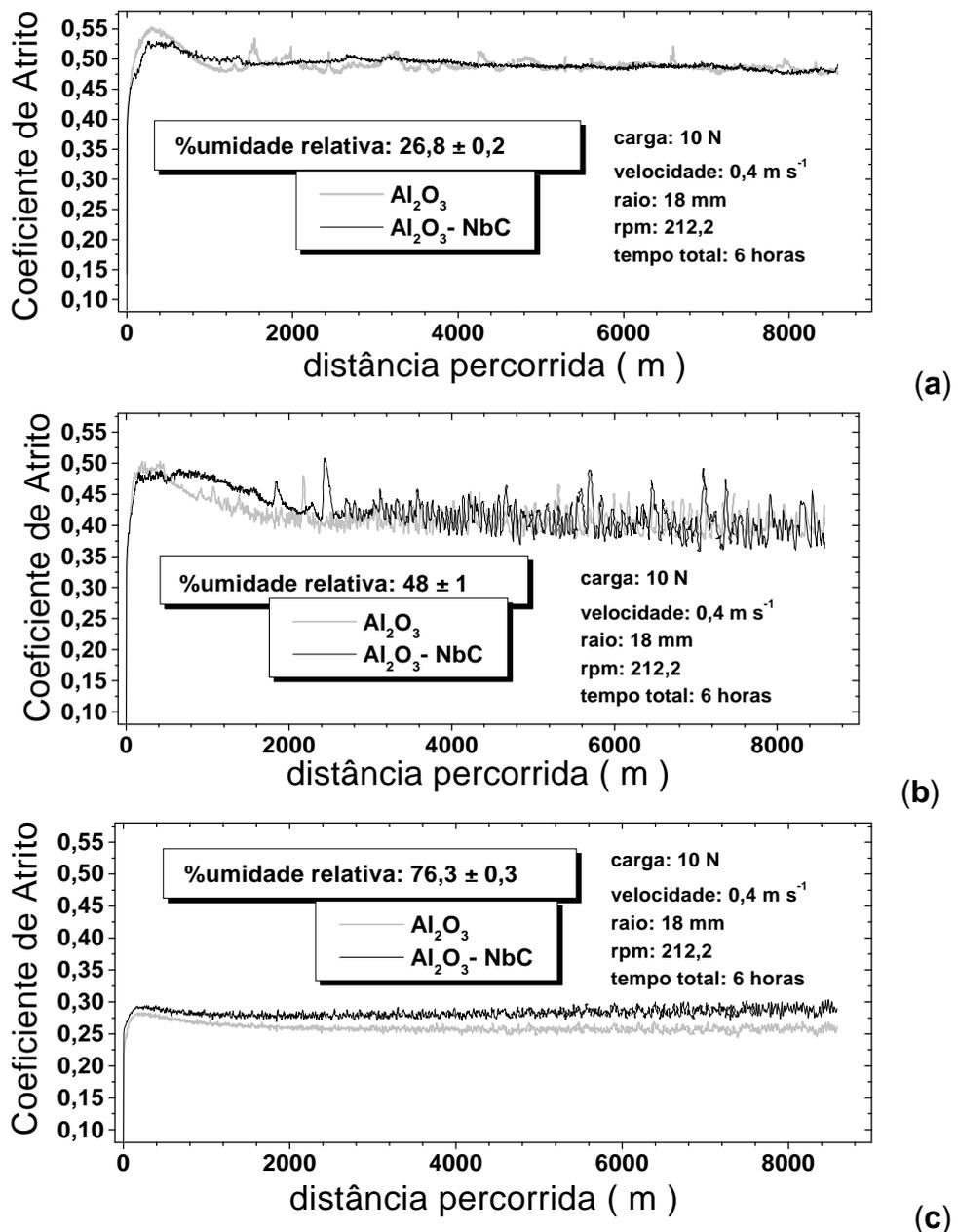


Figura IV.19 – Curvas do coeficiente de atrito médio em função da distância percorrida, obtidas em ensaio pino sobre disco, com diferentes níveis de umidade relativa.

Nas curvas de coeficiente de atrito em função da distância percorrida nota-se nos três níveis de umidade e, para os dois materiais ensaiados, comportamento semelhante na acomodação entre as superfícies em contato - "*running-in*". Durante esta fase o coeficiente de atrito é maior, e este período é aproximadamente o mesmo para todas as condições de umidade. Nas curvas apresentadas na figura IV.19, foi considerada a distância de 2000m para acomodação entre as superfícies em contato deslizante. O fato dos ensaios realizados, em 26,8%; 48% e 76,3% UR apresentarem *running-in* semelhantes indica que, o período para formação de uma camada interfacial estável não depende do nível de umidade presente no tribo-sistema. Fatores como parâmetros operacionais, pressão da atmosfera no sistema, rugosidade inicial podem determinar o período de acomodação de superfícies [93], e atuam na formação das partículas de desgaste [24-26, 90], na aglomeração de partículas em torno do pino [92], na retenção das partículas na superfície de deslizamento [24, 90, 92] e na formação do hidróxido de alumínio (fase formada na interface de contato durante deslizamento da alumina na presença de água ou umidade) [24, 28, 61].

Nos ensaios realizados em umidade intermediária (48% UR), figura IV.19b, nota-se variação no coeficiente de atrito muito maior que nas outras condições de umidade; isto pode estar relacionado com a maior variação de umidade relativa durante esta série de ensaios ou, devido a interferências no tribo-sistema decorrente do não uso da campânula nesta série de ensaios.

Nos ensaios realizados em 76,3% UR, observa-se na figura IV.19c, que os valores medidos do coeficiente de atrito para alumina mantiveram-se sempre em

patamar inferior em relação ao compósito, indicando melhor desempenho da alumina nesta condição.

A relação entre coeficiente de atrito médio, após 2000 m, e umidade relativa pode ser melhor visualizada na figura IV.20.

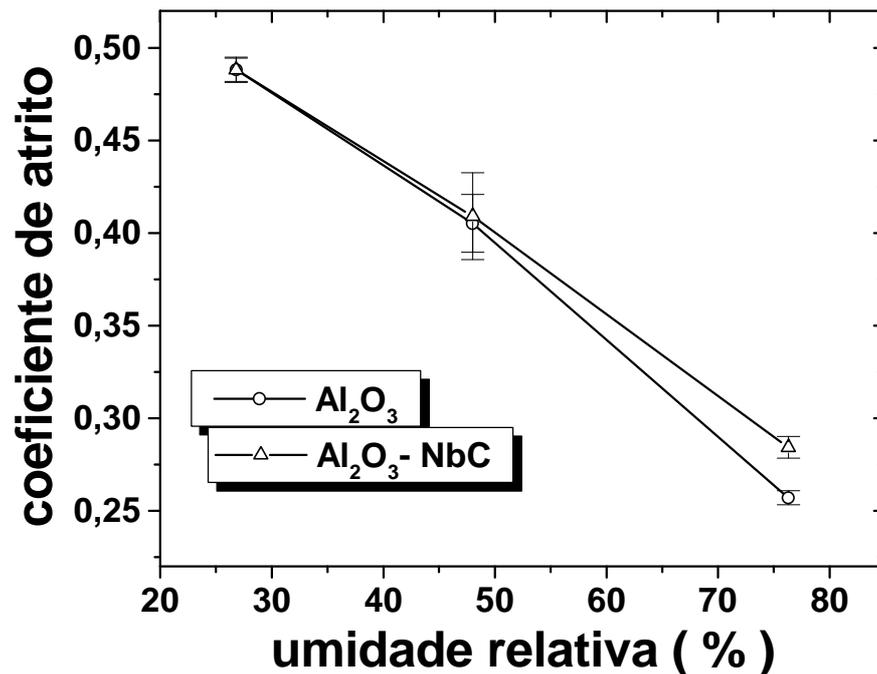
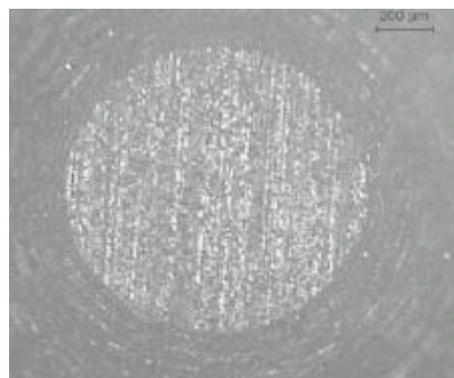


Figura IV.20 – Coeficiente de atrito em função da umidade relativa no tribosistema.

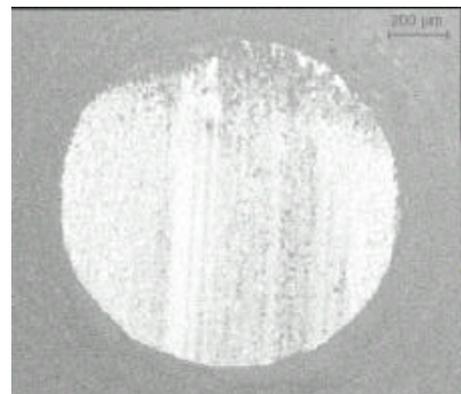
Na curva do coeficiente de atrito em função da umidade relativa, apresentada na Fig. IV.20, verifica-se que não há diferença entre os valores de coeficiente de atrito para os dois materiais nos ensaios realizados em 26,8%UR e também em 48%UR. As cerâmicas estudadas apresentam significativa diminuição nos valores medidos para o coeficiente de atrito com aumento da umidade relativa no tribosistema. Este efeito é prova que ocorre um aumento na quantidade de tribofilme com o aumento da umidade, já que este possui características de lubrificante [24,61].

O maior coeficiente de atrito, apresentado pelo compósito na umidade relativa de 76% deve estar relacionado com a diferente característica do filme formado na superfície de deslizamento, devido a influência das partículas de carbeto de nióbio no tribo-filme.

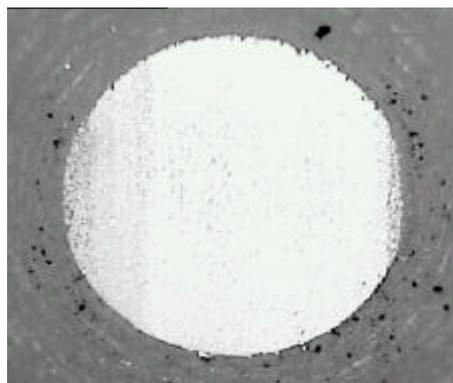
Na figura IV.21 são apresentadas as micrografias típicas, obtidas em microscópio óptico, das superfícies dos pinos de alumina e do compósito cerâmico antes e após os ensaios, utilizadas no cálculo do desgaste.



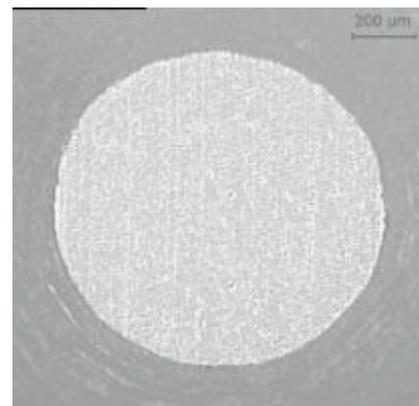
Alumina - inicial



Alumina - 26,8%UR



Alumina - 48%UR



Alumina 76,3%UR

(a)

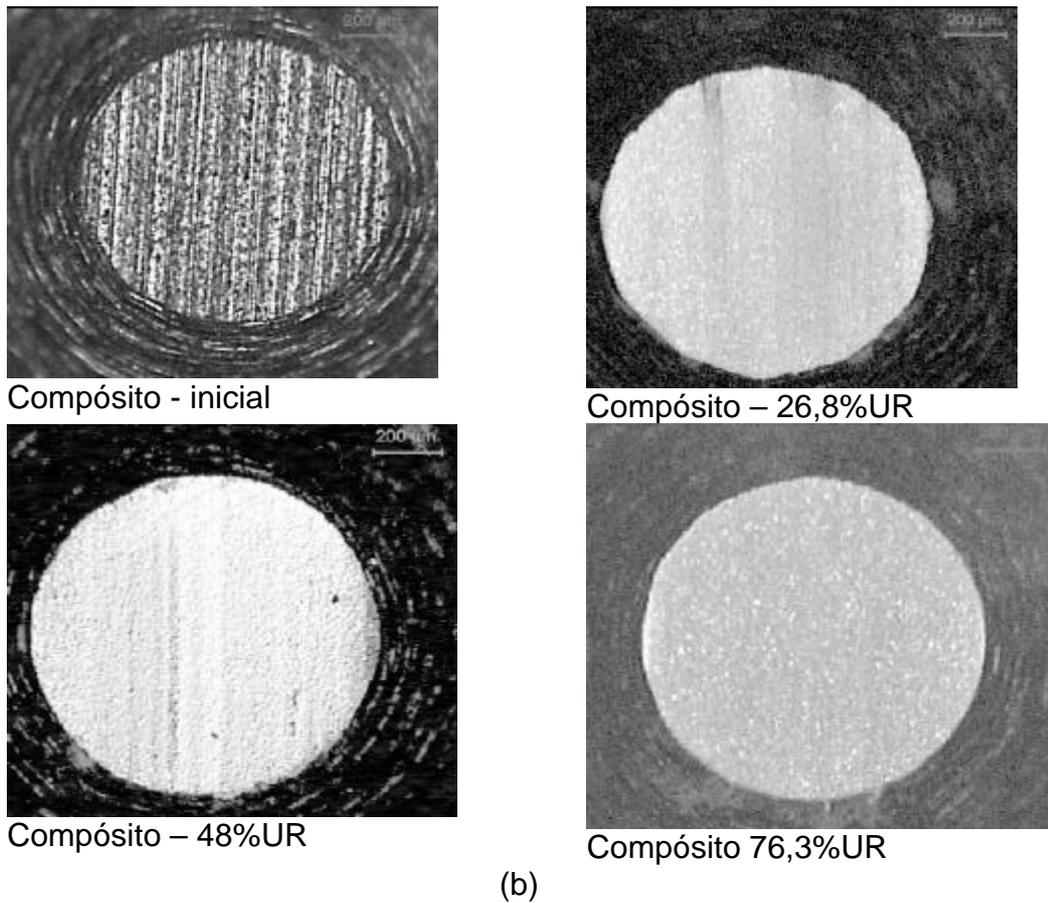


Figura IV.21 – Superfícies típicas dos pinos de alumina (a), e do compósito cerâmico (b), inicial e após os ensaios de deslizamento.

Nota-se na figura IV.21 que as superfícies dos pinos desgastadas em ambiente de 26,8% e 48% UR possuem marcas de arrancamento, entretanto, na condição de 76%UR as superfícies não apresentam marcas.

A forte diminuição na taxa de desgaste da alumina com aumento da umidade relativa pode ser vista na figura IV.22; nota-se também significativa diminuição no desgaste do compósito.

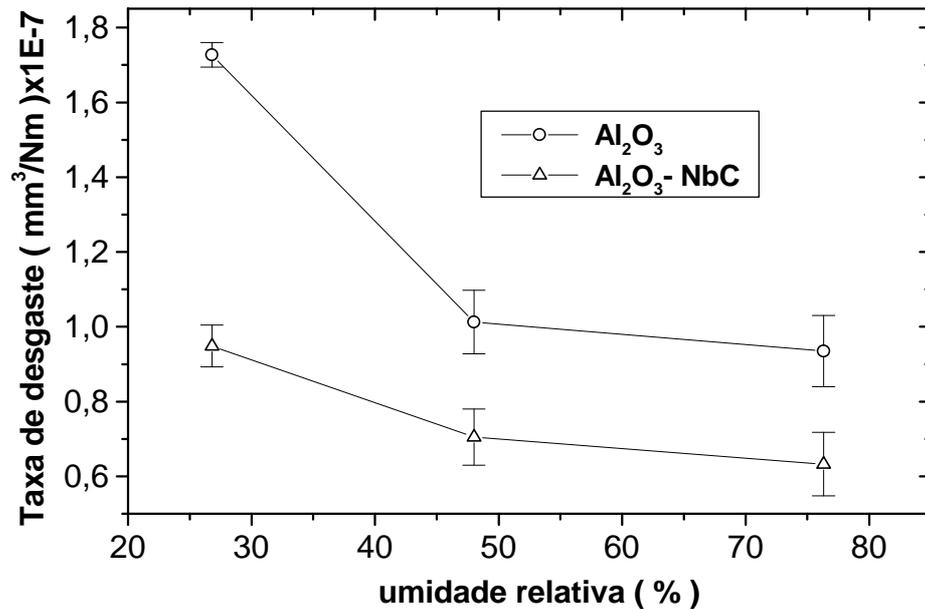


Figura IV.22 – Taxa de desgaste em função da umidade relativa no tribosistema.

Os resultados de desgaste, apresentados na figura IV.22, podem ser relacionados aos mecanismos de desgaste discutidos no capítulo II. Utilizando o mapa de mecanismos, apresentado na figura II.14 [64], conclui-se que nas condições operacionais utilizadas o mecanismo de desgaste predominante é micro-fraturas. A maior predominância de fraturas transgranulares em condições de umidade relativa menor que 50% acarreta maior desgaste [25], este comportamento é observado nos dois materiais. Para ensaios realizados acima de 50% UR o efeito da umidade no desgaste é menor.

Nas condições operacionais de carga e velocidade escolhidas para os ensaios (10N e 0,4m/s), os dois materiais apresentam taxa de desgaste abaixo de  $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , portanto em qualquer das condições de umidade relativa estudada os materiais estão no regime de desgaste moderado [61, 71, 122], condição ideal para cerâmicas em aplicações tribológicas sem lubrificação [123].

A determinação do regime de desgaste também pode ser feita por meio de medidas de rugosidade ou do perfil da superfície desgastada [61]. O perfil das superfícies dos discos de alumina antes e após os ensaios contra pinos de alumina e de compósito são apresentados, respectivamente nas figuras IV.23 e IV.24. Nota-se que o desgaste ocorreu apenas nos picos das asperezas, na superfície de deslizamento, independente do material do pino, indicando regime moderado de desgaste em todas as condições [61]. Conclui-se também que o dano causado na superfície do disco foi semelhante, independente do material do pino e da condição de umidade.

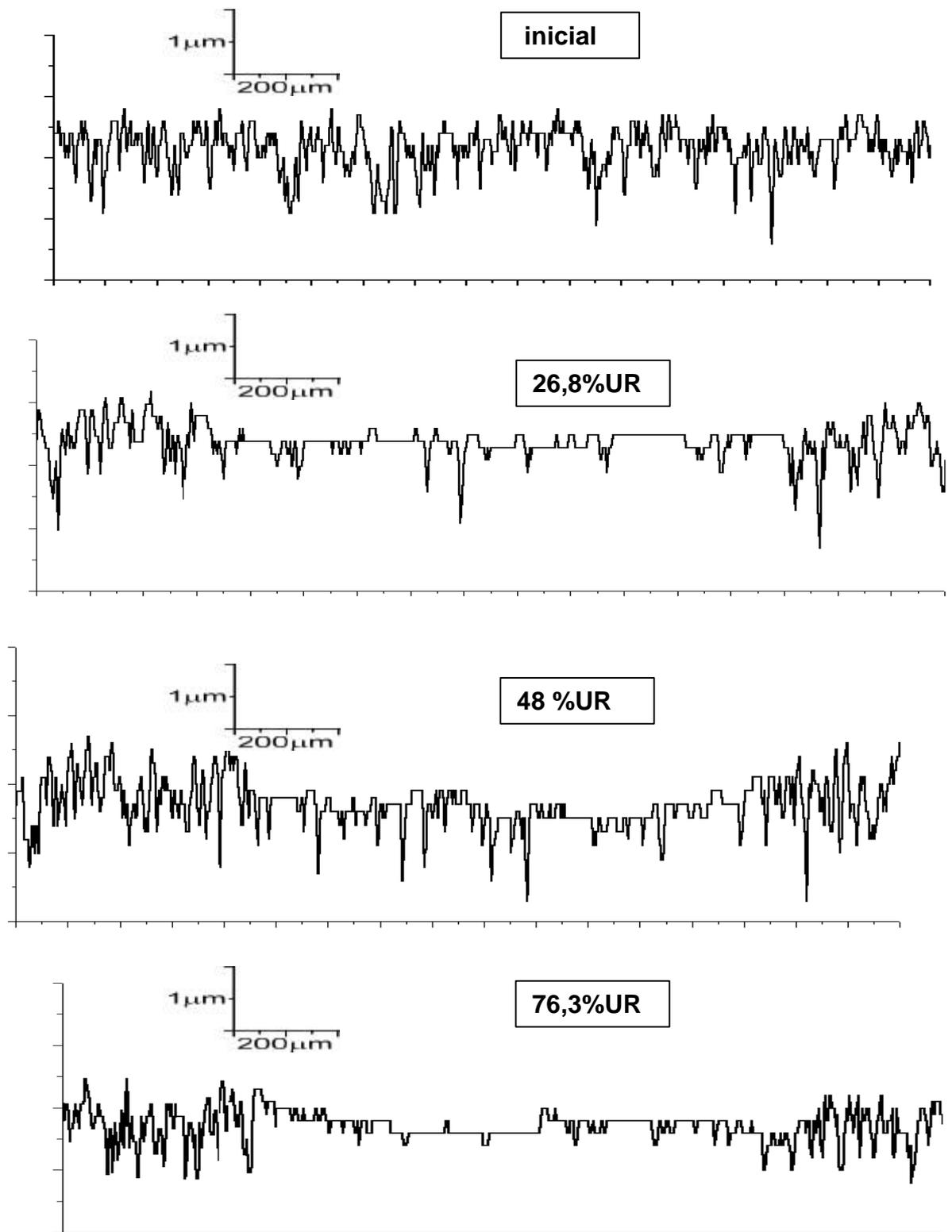


Figura IV.23 – Perfil típico das superfícies dos discos de alumina utilizados contra pinos de alumina.

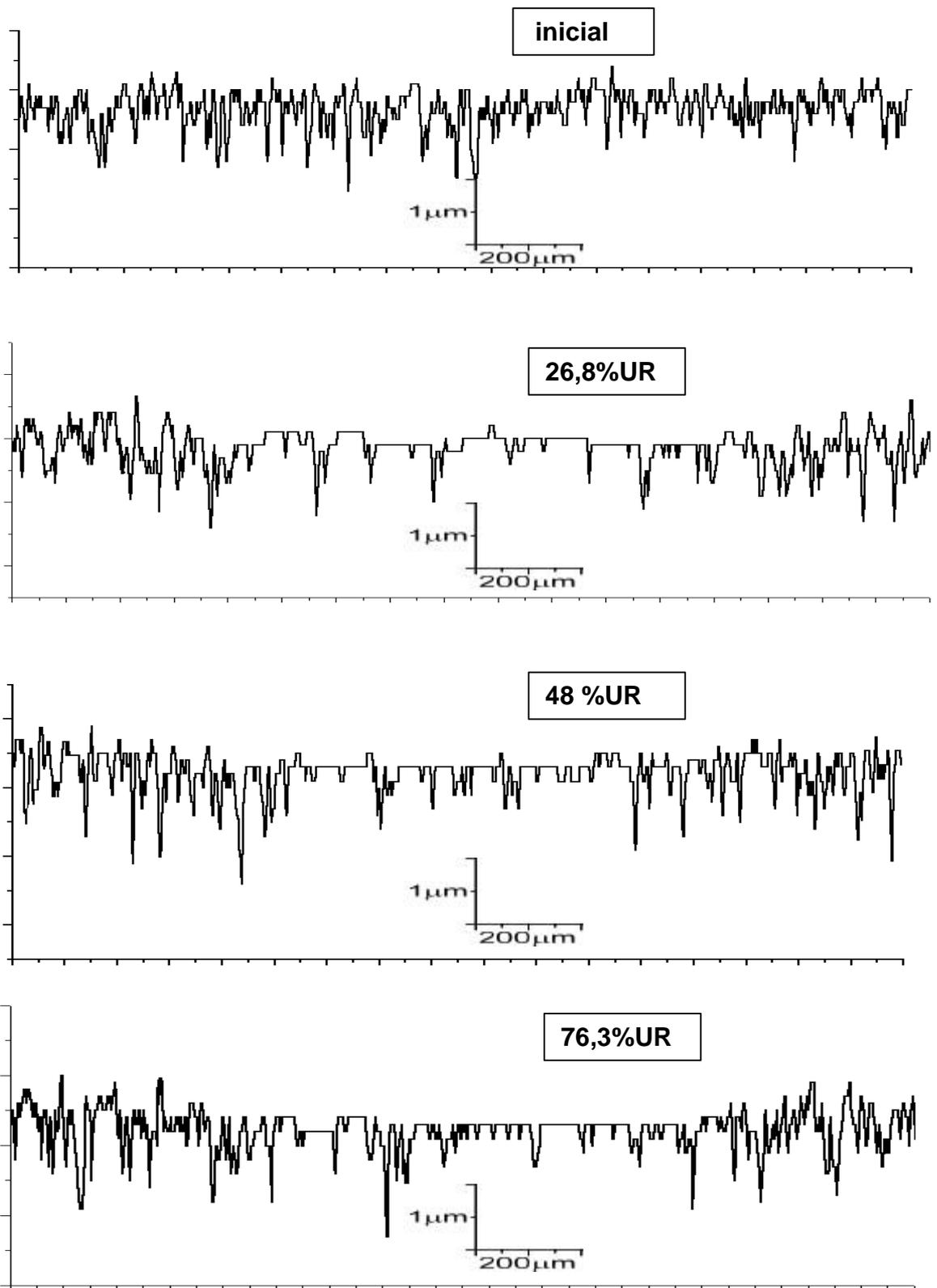


Figura IV.24 - Perfil típico das superfícies dos discos de alumina utilizados contra pinos de compósito cerâmico.

As principais respostas do tribo-sistema, coeficiente de atrito e desgaste, são apresentadas na figura IV.25, onde podem ser analisadas em função da umidade relativa.

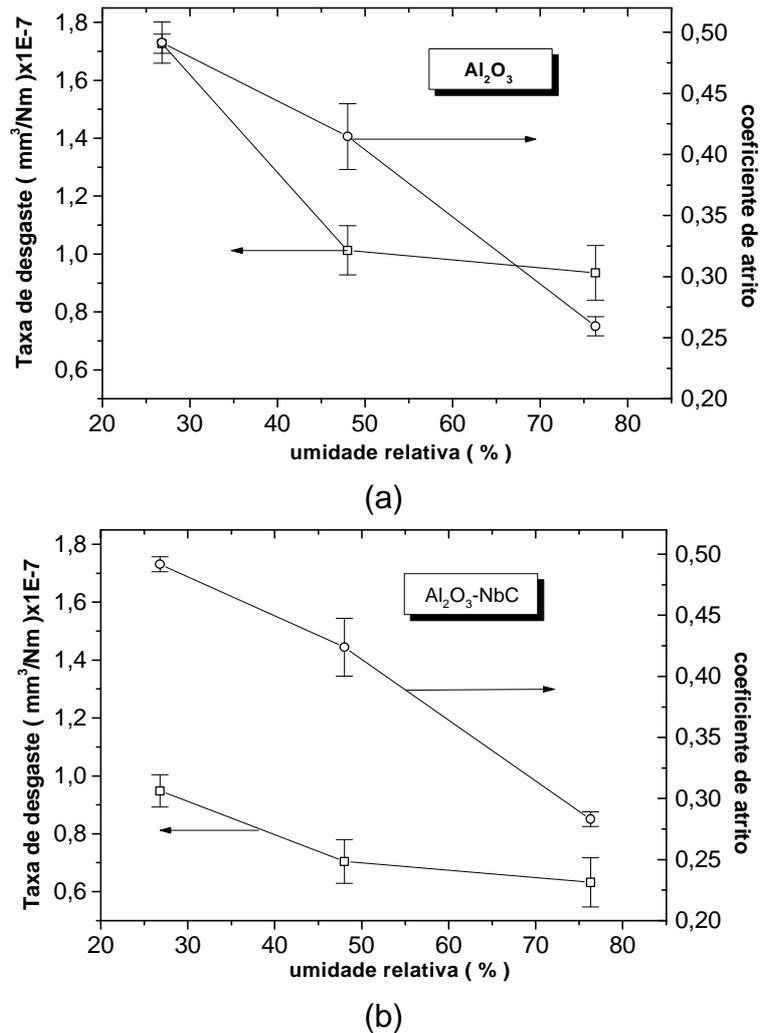


Figura IV.25 – Taxa de desgaste dos pinos e coeficiente de atrito em função da umidade relativa. (a), alumina e (b), compósito cerâmico.

Com o aumento da umidade relativa nota-se maior diminuição na taxa de desgaste dos pinos de alumina em comparação aos pinos de compósito. O compósito cerâmico apresentou melhor desempenho quanto ao desgaste em todas as condições de umidade. No entanto, para o coeficiente de atrito, a alumina

apresentou melhor desempenho nos ensaios realizados à 76% UR, como já foi discutido.

Nas Figuras IV.26 e IV.27 são apresentadas as micrografias, obtidas por MEV, das superfícies desgastadas da alumina nas condições extremas de ensaios, 26% UR e 76% UR, respectivamente.

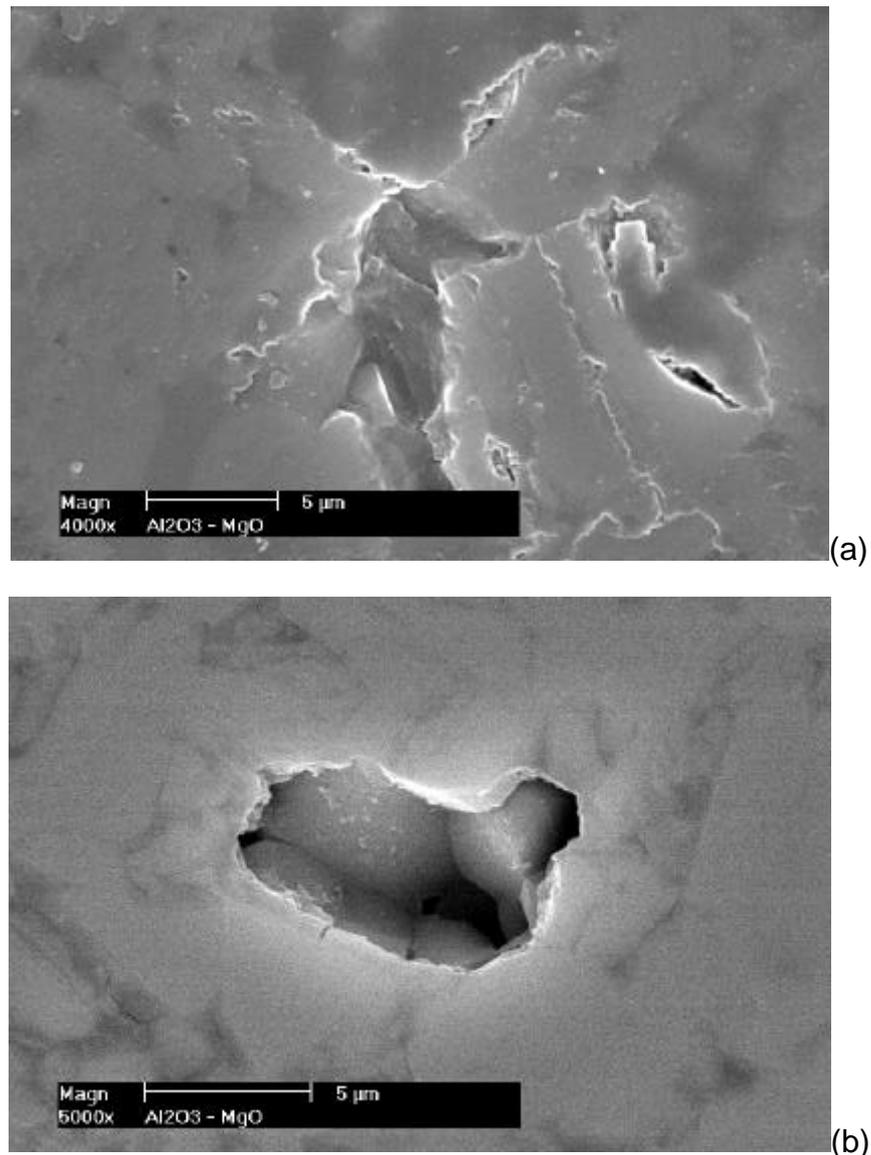


Figura IV.26 – Características do tribo-filme nas superfícies desgastadas do pino de alumina nas condição de 26% UR (a) e 76% UR (b), micrografias obtidas por MEV.

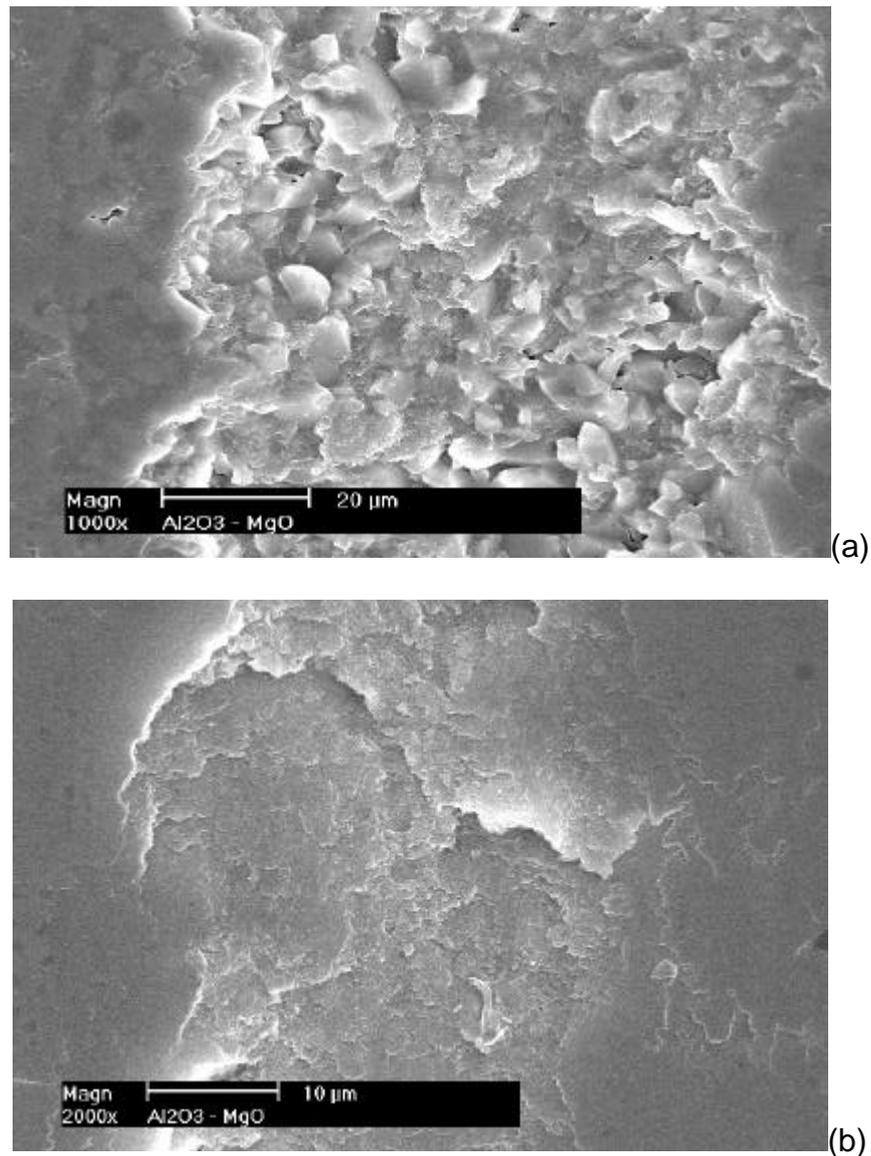


Figura IV.27 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies desgastadas do pino de alumina, mostrando regiões de destacamento do tribo-filme. (a) condição de ensaio de 26% UR, (b) condição de ensaio de 76% UR.

Nas Figuras IV.28 e IV.29 são apresentadas as micrografias, obtidas em MEV, das superfícies desgastadas do compósito cerâmico nas condições extremas de ensaios, 26% e 76% de umidade relativa, respectivamente.

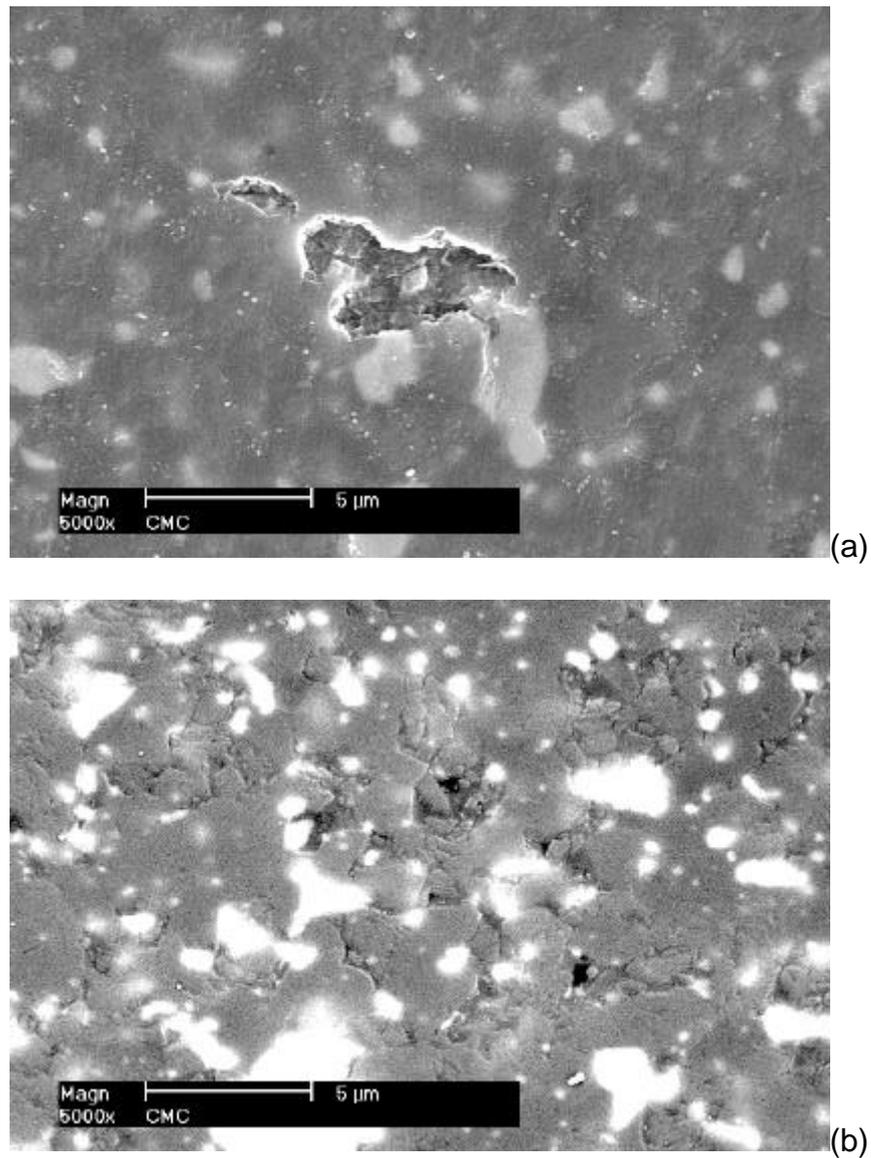


Figura IV.28 – Características do tribo-filme nas superfícies desgastadas do pino de compósito cerâmico nas condição de 26% UR (a) e 76% UR (b), micrografias obtidas por MEV.

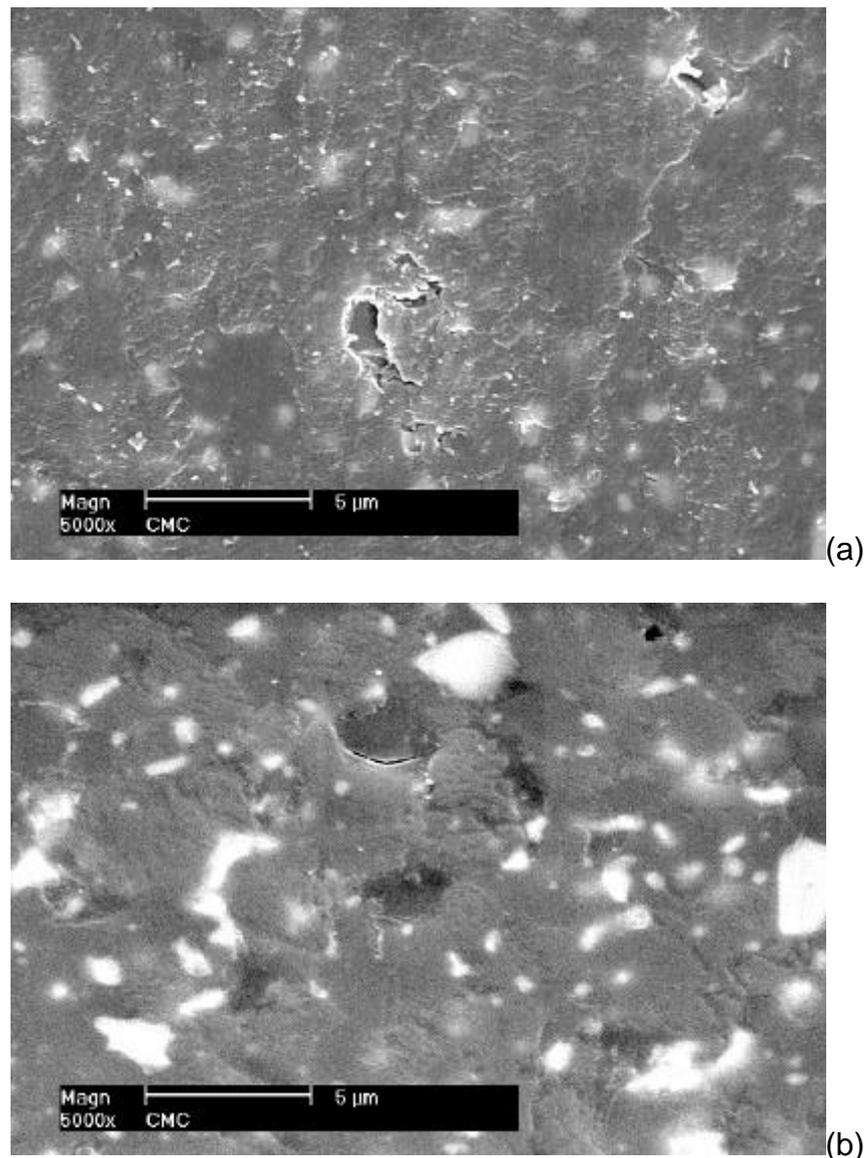


Figura IV.29 – Micrografia obtida por MEV das superfícies desgastadas do pino do compósito, mostrando regiões de destacamento do tribo-filme. (a) condição de ensaio de 26% UR, (b) 76% UR.

Comparando as micrografias obtidas nas condições de 26% e 76% de umidade relativa, condições ambientais extremas, observa-se a formação de uma camada que se originou decorrente do modo de desgaste triboquímico. Existe consenso na literatura sobre a formação de hidróxido de alumínio em superfícies desgastadas de alumina na presença de umidade, conforme discutido no capítulo II.

Deste modo, os filmes presentes nas Figuras IV.26 e IV.27, são formados por hidróxido de alumínio e estão em maior quantidade nas superfícies desgastadas em 73% UR, conforme pode ser visto nas figuras IV.26b e IV.27b.

Pode-se observar nas Figuras IV.26 e IV.27 uma diferença marcante entre as quantidade de filme formado nos diferentes níveis de umidade. Em ensaios realizados na condição de 76% UR ocorre formação de um tribo-filme mais espesso. A maior quantidade de filme na superfície de deslizamento, acarreta maior proteção da superfície da cerâmica [24, 25, 27, 28, 61]. Isto explica o comportamento da taxa de desgaste medida nos pinos de alumina e de compósito cerâmico, conforme é apresentado na figura IV.22, quanto maior a umidade é menor a taxa de desgaste.

Nas figuras IV.27 e IV.28 nota-se maior exposição da superfície desgastada e maior quantidade de grãos fraturados na condição de 26% UR do que em 76% UR. No caso dos pinos cerâmicos testados na condição de 76% UR, a camada presente nas superfícies é nitidamente composta de partículas sub-micrométricas. Gee [24], utilizando microscópio eletrônico de transmissão, avaliou as partículas em aproximadamente 20 nm, sendo que estes resultados foram confirmados em observações com microscópio de força atômica [90]. Portanto nas figuras IV.26, IV.27, IV.28 e IV.29 é possível apenas por meio de MEV a observação das camadas compostas por estas partículas.

Como pode ser visto na figura IV.25, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste diminuem com o aumento do nível de umidade relativa e, observando as figuras IV.26, IV.27, IV.28 e IV.29 nota-se aumento significativo da quantidade de filme formado com o aumento da umidade. Portanto, é possível concluir que o tribo-filme formado na superfície de deslizamento controla o atrito e o desgaste,

promovendo a acomodação das tensões de cisalhamento, criadas com movimento entre as superfícies em contato, diminuindo deste modo o atrito e o desgaste.

Na condição de 26,8% UR a influência do tribo-filme é menor, justificando o mesmo valor de coeficiente de atrito medido para os dois materiais nos ensaios realizados nesta condição, como pode ser visto nas figuras IV.19a e IV.20. Nesta condição, o atrito depende em menor escala do terceiro corpo formado (tribo-filme) e em maior escala das propriedades das cerâmicas em contato. Deste modo, na condição de 26,8%UR o compósito cerâmico exibe menor taxa de desgaste, pois possui melhores propriedades mecânicas como dureza, tenacidade à fratura e módulo elástico.

Supõe-se que um possível efeito de lubrificação provocado por uma camada de água na superfície de contato seja desprezível, pois devido a alta rotação do disco, a trilha de contato fica exposta ao ambiente por aproximadamente 0,2 segundos antes de entrar em contato novamente com o pino.

O motivo da alumina exibir um coeficiente de atrito ainda menor na condição ambiental de 76 % UR, pode ser explicado pela quantidade e diferente característica da terceiro corpo formado na superfície do pino de alumina. Durante o deslizamento do par alumina/alumina em ambiente úmido ocorre a formação de hidróxido de alumínio. Este hidróxido possui estrutura cristalina com fracas ligações entre as camadas [24], uma estrutura semelhante ao grafite. Kato [62] propõe que o comportamento da camada de hidróxido é semelhante a camadas lubrificantes de  $\text{MoS}_2$ , Pb ou In. Portanto, o tribo-filme formado no deslizamento do par alumina/alumina proporciona melhor lubrificação, pois não há a participação de

partículas duras (carbeto de nióbio) que se destacam e fragmentam, consumindo mais energia durante a movimentação das camadas do tribo-filme.

As figuras IV.30 e IV.31 apresentam a resposta da alumina e do compósito à solitação mecânica, evidenciando o melhor desempenho do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ .

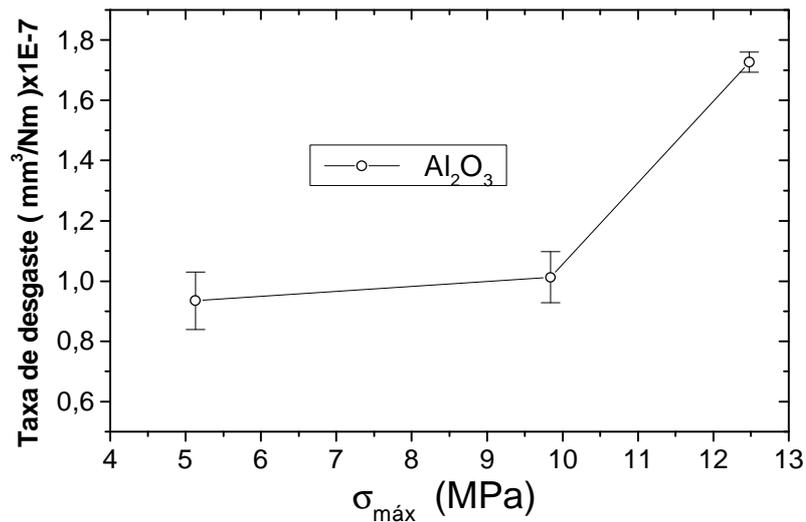


Figura IV.30 – Taxa de desgaste em função da tensão máxima obtida pela equação II.3, para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

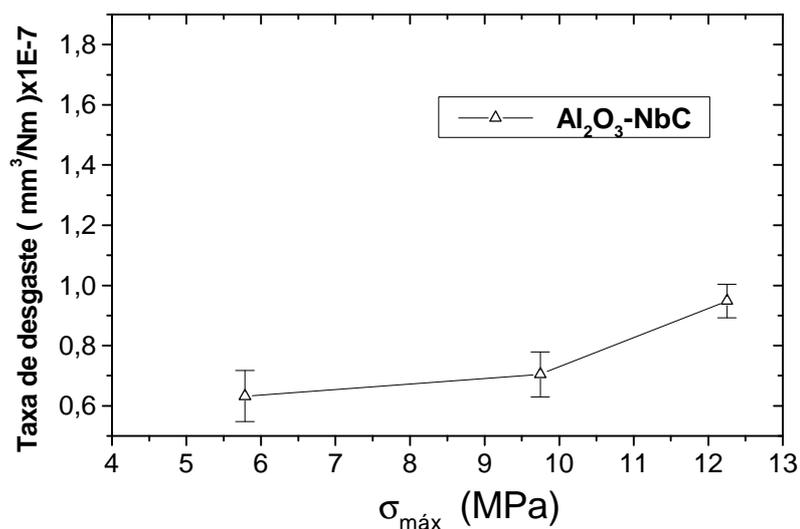


Figura IV.31 – Taxa de desgaste em função da tensão máxima obtida pela equação II.3, para o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ .

Observa-se nas figuras IV.30 e IV.31 que a adição de partículas de NbC reforça a matriz de alumina. Estas figuras apresentam a taxa de desgaste em função da máxima tensão calculada, utilizando a equação II.3 [78] portanto, aproximando a geometria de contato a esfera/plano. No cálculo da máxima tensão foi utilizada  $P_o = 19$  MPa, valores de razão de Poisson para a alumina ( $\nu = 0,26$ ) e para o compósito ( $\nu = 0,25$ ) e valores de coeficiente de atrito da figura IV.20, listados na tabela IV.11.

tabela IV.11 - valores de coeficiente de atrito médio para os pares  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Coeficiente de atrito	
Par $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}/\text{Al}_2\text{O}_3$
0,48	0,48
0,41	0,42
0,25	0,28

Apesar de não ter sido feita análise química para verificação da presença de hidróxido de alumínio, a redução no coeficiente de atrito é atribuída a presença deste material na superfície de deslizamento. As tensões apresentadas nas figuras IV.30 e IV.31 são suficientes para a formação da camada de hidróxido de alumínio (5 MPa = 50 bar), que pode ser confirmado pelo diagrama de equilíbrio da figura II.3.

## V. Conclusões

A metodologia utilizada no processamento da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  foi satisfatória, pois proporcionou materiais com microestrutura homogênea e elevada densidade.

Nas propriedades mecânicas medidas (dureza, módulo elástico e tenacidade à fratura) o compósito apresentou melhor desempenho do que a alumina pura.

O tribo-filme formado, decorrente da interação da umidade do ambiente com os resíduos de desgaste durante o deslizamento, controla a taxa de desgaste das cerâmicas estudadas, e para alumina este efeito foi maior do que para o compósito.

A quantidade de tribo-filme na superfície de deslizamento é controlada pelo nível de umidade relativa presente no tribo-sistema, nas condições de carga e velocidade estudadas.

O aumento do nível de umidade relativa ocasiona diminuição do coeficiente de atrito durante o deslizamento dos pares  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ . Esta diminuição no coeficiente de atrito foi relacionada ao aumento da quantidade do filme formado na superfície de deslizamento, sendo que o maior efeito lubrificante do tribo-filme ocorreu na condição de 76,3%UR.

O menor coeficiente de atrito nos ensaios de deslizamento realizados à 76,3%UR foi relacionado a maior quantidade de filme presente nesta condição. Nesta

série de ensaios, o maior coeficiente de atrito no deslizamento do par  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  foi creditado a participação das partículas de carbeto de nióbio no tribo-filme.

O compósito cerâmico apresentou maior resistência ao desgaste em comparação a alumina em todas as condições de ensaios tribológicos, apesar do melhor desempenho quanto ao atrito da alumina na condição de 76,3%UR.

As superiores propriedades mecânicas como dureza, módulo elástico e tenacidade à fratura do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , acarretaram maior resistência ao desgaste em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em todas as condições de ensaios tribológicos realizados neste trabalho.

**Referências Bibliográficas**

- 1 ECKERT, C.; WEALHERALL, J.; Advanced ceramics: 90's global business outlook. **Ceramic Industry**, april, 1990.
- 2 FURUKAWA, M., Alumina Ceramic Tools, **Am. Ceram. Soc. Bull.** V.62, n.12, p.1384-86, 1983.
- 3 KING, A.G.; WHEILDON, W.M.; **Ceramic in machining processes.** Academic Press, 1966.
- 4 CHAKLADER, A.C.D.; "Advanced structural ceramics: problems and prospects. **Advanced ceramics for structural and tribological applications.** Montreal, Canada: CIM, p. 3-5, 1995.
- 5 LANG, F.F.; Transformation toughening, part 2: contribution to fracture toughness. **Journal of. Materials Science.**, v.17, p.235-239, 1982.
- 6 HUTCHINGS, I.M.; **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials;** Metallurgy & Materials Science Series; ed. Edward Arnold, 1992.
- 7 WAHI, R.P.; ILSCHNER, B.; Fracture behavior of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC. **Journal of. Materials Science.**, v.15, p.875-885, 1980.
- 8 PASOTTI, R.M.R.; BRESSIANI, A.H.; BRESSIANI, J.C., "Sintering of alumina-niobium carbide composite", **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.16, p.423-427, 1998.
- 9 SUH, N.P.; New theories of wear and their implications for tool materials. **Wear**, v.62, p.1-20, 1980.
- 10 LYAKISHEV, N.P.; TULIN, N.A.; PLINER, YU. L.; **Niobium in steels and alloys: metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications.** CBMM, 1984.
- 11 WEIDMANN, G.; Lewis, P.; Reid, N. **Materials in Action Series:Structural Materials.** United Kingdon, The Open University, p-430, 1990.
- 12 CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite.** Chapman & Hall, United Kingdon, 1993.
- 13 KINGERY, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.; **Introduction to Ceramics**, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 1976.

- 14 RICHERSON, D.W.; **Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design**; 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.; 1992.
- 15 WEFERS, K.; "Nomenclature, preparation and properties of alumina oxides, oxides hydroxides and trihydroxides"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society; p.13-19, 1990.
- 16 WEFERS, K.; MISRA, C.; "Oxides and hydroxides of alumina", **Alcoa Tech. Paper**, n.19, Pittsburgh, 1987.
- 17 HART, LE ROY D.; "History of alumina chemicals"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society; p.3-6, 1990.
- 18 WILSON, S.J.; McCONNEL, J.D.C.; "A kinetic study of the system  $\delta$ - $\text{AlOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ "; **Journal Solid State Chemical**, 34,[3], p.315-322, 1980.
- 19 BAKKER, W.T.; "Alumina usage in eletric power generation and storage"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society, p. 309-313, 1990
- 20 GOODBOY, K.P.; DOWNING, J.C.; "Production processes, properties and applications for activated and catalytic aluminas"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society; p.93-98, 1990.
- 21 KATO, K., Tribology of Ceramics, **Wear**, v. 136, p.117-33, 1990.
- 22 Fisher, G.; "Alumina as a composite material"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society, p.353-363, 1990.
- 23 WARREN, R. **Ceramic-Matrix Composites**. Chapman and Hall, Inc.- N.York, 1992.
- 24 GEE, M. G., "The formation of aluminium hydroxide in the sliding wear of alumina", **Wear**, vol. 153, pp. 201-227, 1992.
- 25 PEREZ-UNZETA, A. J.; BEYNON, J. H. ; GEE, M.G.,"Effects of surrounding atmosphere on the wear of sintered alumina", **Wear**, vol. 146, pp. 179-196, 1991.
- 26 SASAKI, S., "The effect of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia , silicon carbide and silicon nitrite", **Wear**, vol. 134, pp. 185-200, 1989.

- 27 HAH, S.R.; FISCHER, T.E.; GRUFFEL, P.; CARRY, C.; "Effect of grain boundary dopants and mean grain size on tribomechanical behavior of highly purified  $\alpha$ -alumina in the mild wear regime"; **Wear**, 181-183, p.165-177, 1995.
- 28 GATES, R.S.; HSU, S.M. E KLAUS, E.E.; "Tribochemical mechanism of  $Al_2O_3$  with water", **Tribology Transactions** N.32[3], p.357-363, 1989.
- 29 KENNEDY, G.C.; "Phase relations in the system  $Al_2O_3-H_2O$ "; **Am. J. Sci.**, n.257, p.563-573, 1959.
- 30 NEUHAUS, AS.; HEIDE, H.; "Hidrothermal investigations in the system  $Al_2O_3-H_2O$ "; **Ber. Deutseh, Keram. Ges.**, n.42, p.167-184, 1965.
- 31 COBLE, R.L.; "Sintering of crystalline solids – II. Experimental test of diffusion models in porous compacts", **Journal of Applied. Physics**, n.32[5], 793-799, 1961.
- 32 JOHNSON, W.C.; COBLE, R.L. A test of the second-phase and impurity segregation models for MgO- enhanced densification of sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 61, n.3-4, p. 110-14, 1978.
- 33 BENNISON, S. J.; HARMER, M.P. Effect of Magnesia Solute on Surface Diffusion in sapphire and the Role of Magnesia in the Sintering Alumina. **Journal of the American Ceramic Society** 73, 833-887, 1990.
- 34 HUBNER, E.D. **Alumina: Processing, Properties and Applications**. MRE- Materials Research Engineering, Edited by b. IIschner and N.J. grant, 1984.
- 35 CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley & Sons. USA, 1997.
- 36 ACCHAR, W., **Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia**. Rio de Janeiro: 1985. Dissertação (Mestrado)- Instituto Militar de Engenharia.
- 37 DELAYNAY, D.; HUNTZ, A.M., LACOMBE, P. "The influence of Yttrium on the Sintering of  $Al_2O_3$ ". **Journal of Less-Common. Metals**, v.70, p.115-117, 1980.
- 38 CHAE, K.W.; YEON, D. "Effect of  $Y_2O_3$  Additions on the Densification of an  $Al_2O_3-TiC$  composite" **Journal of the American Ceramic Society** V.76, n.7, p.1857-60, 1993.

- 39 BENNISON, S.J.; HARMER, M.P.; "A history of the role of MgO in the sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; **Proceedings of Symposium on Sintering of Advanced Ceramics**, Cincinnati, OH, p.13-49, 1988.
- 40 COBLE, R.L.; "Transparent alumina and method of preparation", **U.S. Patent # 3,026,210**, march, 1962.
- 41 COBLE, R.L.; "Sintering of alumina: effect of atmospheres", **Journal of the American Ceramic Society**, 45 [3], p.123-127, 1962.
- 42 HEUER, A.H.; "Reply"; **Journal of the American Ceramic Society**, 63 [3-4], 230-231, 1980.
- 43 ALKEBRO, J.; BEGIN-COLIN, S.; MOCELLIN, A.; WARREN, R.; "Mechanical alloying of alumina-yttria powder mixtures"; **Journal of the European Ceramic Society**, 20, p.2169-2174, 2000.
- 44 NECKEL, A., **The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides**, Proc. NATO Adv. res. Workshop, Manchester, 1990.
- 45 WILLIAMS, W. S., The Thermal conductivity of metallic ceramics. **Jom-J. Min. Met. Mat. Soc.**, v. 50, n.6, p.62-66,1998.
- 46 CAHN R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J., **Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment**. Vol. 11-Structure and Properties of Ceramics. VCH, New York, 1994.
- 47 ARONSON, B.; ASCHAN, L.J.; "Niobium in cemented carbide"; **Proceedings of the International Symposium Niobium 81**, San Francisco, Harry Stuart ed., p.637-652, 1981.
- 48 LIU, J.; "Reinforcement in ceramic matrix composites"; **PhD thesis**, University of Missouri – Rolla, 1991.
- 49 KIM, Y. W.; LEE, J. G.; "Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites"; **Journal of the American Ceramic Society**, 72[8], p.1333-1337, 1989.
- 50 COCKAYNE, B.; "The uses and enigmas of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase system"; **Journal of Less-Common Metals**, 114, p.199-206, 1985.
- 51 ADYLOV, G.T.; VORONOV, G.V.; MANSUROVA, E.P.; SIGALOV, L.M.; URAZAEVA, E.M.; "The Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system above 1473 K." **Russ. J. Inorg. Chem.**, 33 (7), 1062-1067, 1988.

- 52 CAWLEY, J.D.; HALLORAN, J.W.; "Dopant distribution in nominally yttrium-doped sapphire"; **Journal of the American Ceramic Society**, 69, p.195, 1986.
- 53 CHAE, K.W.; KIM, D.Y.; NIIHARA, K.; "Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite in the presence of the liquid phase"; **Journal of the American Ceramic Society**, 78[1], p.257-259, 1995.
- 54 PASSOTI, R.M.R.; "Obtenção e caracterização do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC e o efeito da adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sua sinterização"; **Dissertação de Mestrado**, IPEN – USP, 1999.
- 55 FABER, K.T.; EVANS, A.G.; "Crack deflection processes – I. Theory"; **Acta Metallurgica**, 31[4], p. 565-576, 1983.
- 56 WAHI, R.P.; LLSCHNER, B.; "Fracture behaviour of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC"; **Journal of Materials Science**, 15, p. 875-885, 1980.
- 57 FU, Y.; EVANS, A.G.; "Some effects of microcracks on the mechanical properties of brittle solids – I. Stress, Strain relations"; **Acta Metallurgica**, 33 [8], p. 1515-1523, 1985.
- 58 TAYA, M.; HAYASHI, S.; KOBAYASHI, A.S.; YOON, H.S.; "Toughening of particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress"; **Journal of the American Ceramic Society**, 73 [5], p.1382-1391, 1990.
- 59 CAMPBELL, C.X.; EL-RAHAIBY, S.K.; "Databook of mechanical and thermophysical properties of particulate-reinforced ceramic matrix composites", **The American Ceramic Society**, p.3-7, 1995.
- 60 SELSING, J.; "Internal stresses in ceramics", **Journal of the American Ceramic Society**, 44 [8], p. 419, 1961.
- 61 KATO, K.; "Wear of advanced ceramics", *in Proc. Conf. Wear of Materials, Atlanta*, 1999.
- 62 KATO, K.; "Wear in relation to friction – a review"; **Wear**, v.241, p.151-157, 2000.
- 63 BLAU, P.J.; "Four great challenges conforming our understanding and modeling of sliding friction", **Tribology for energy conservation**, Tribol. Ser, 34, ed. D. Dowson, p. 117-128, 1997.

- 64 KONG, H., ASHBY, M.F. "Wear mechanisms in brittle solids", **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 11, pp. 2907-2920, 1992.
- 65 ARCHARD, J. F.; HIRST, W.;"The wear of metals under unlubricated conditions", **Proceedings Royal Society of London**, 236A, p. 397-410, 1956.
- 66 HOCKEY, B.J. "Plastic deformation of alumina by indentation and abrasion"; **Journal of the American Ceramic Society**. v. 54, pp. 223-231, 1971.
- 67 CUTTER, I.A., McPHERSON, R., "Plastic deformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during abrasion" **Journal of the American Ceramic Society**. v. 56, pp. 266-9, 1973.
- 68 BERNS, H., FRANCO, S.D. "Efeito de partículas duras no desgaste abrasivo a três corpos em altas temperaturas de novos compostos de matriz metálica"; in: Anais **2º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM**. 1997.
- 69 WANG, Y.S.; HE, C.; HOCKEY, B.J.; LACEY, P.I.; HSU, S.M.; "Wear transitions in monolithic alumina and zirconia-alumina" **Wear**, v.181-183, p.156-164, 1995.
- 70 RUFF, A.W., SHIN, H., EVANS, C.J, "Damage Processes in Ceramic Resulting from Diamond Tool Indentation and Scratching in Various Environments", **Wear**, 181-183, 551-562, 1995.
- 71 HSU, S.M.; SHEN, M.C.; "Ceramic wear maps" **Wear**, v. 200, p.154-175, 1996
- 72 JOHNSON, K.L.;**Contact Mechanics**; Cambridge University Press; 1989
- 73 LAWN, B.R.; **Fracture of brittle solids**, 2nd ed.; Cambridge Solid State Series; 1995.
- 74 HAMILTON, G.M.; Goodman, L.E., "The stress field created by a circular sliding contact", **Journal of Applied Mechanics**; v.33, p.371-376, 1966.
- 75 LIU, H.; FINE, M.E., "Modeling of Grain-Size-Dependent Microfracture-Controlled Sliding Wear in Polycrystalline Alumina", **Journal of the American Ceramic Society**, 76, 2393-96,1993.
- 76 WANG Y.S., HSU, S.M., "Wear and Wear Transition Modeling of Ceramics", **Wear**, 195, 35-46, 1996.

- 77 LAWN, B.R.; WIEDERHORN, S.M.; ROBERTS, D.E.; "Effect of sliding friction forces on the strength of brittle materials", **Journal of Materials Science**, v.19, p. 2561-2569, 1984.
- 78 HAMILTON, G.M.; "Explicit equations for the stresses beneath a sliding spherical indenter", **Proc. Inst. Mech. Eng.**; v.197c, p.53, 1983.
- 79 MORIMOTO, T.; "Effect of tricresyl phosphate on wear of silicon nitride sliding against bearing steel", **Wear**, v.169, p.127-134, 1993.
- 80 TRIPATHY, B.S.; FUREY, M.J.; KAJDAS, C.; "Mechanism of wear reduction of alumina by tribopolymerization", **Wear**, v.181-183, p.138-147, 1995.
- 81 FISCHER, T. E.; ANDERSON, M.P.; JAHANMIR, S.; SALHER, R.; "Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid", **Wear**, v.124, p. 133-148, 1988.
- 82 KRELL, A.; KRAFFKE, D.; "Effects of grain size and humidity on fretting wear in fine-grained alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC and Zirconia", **Journal of the American Ceramic Society** 79 [5], p. 1139-1146, 1996.
- 83 CHEN, J.D.; CHERN LIN, J.H.; JU, C.P.; "Effect of humidity on the tribological behavior of carbon-carbon composites", **Wear**, 193, p. 38-47, 1996.
- 84 TAKADOUN, J.; ZSIGA, Z.; "Effect of water vapour in air on friction and wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and partially stabilized zirconia sliding on various metals"; **Journal of Materials Science Letters**, 12, 791-793, 1993.
- 85 TAKADOUN, J.; "Tribological behaviour of alumina sliding on several kinds of materials"; **Wear**, v.170, p. 285-290, 1993.
- 86 LARSON, P.; AXÉN, N.; HOGMARK, S.; "Tribofilm formation on boron carbide in sliding wear", **Wear**, vol. 236, pp. 73-80, 1999.
- 87 GEE, M.G.; ALMOND, E.A.; "Effects of test variables in wear testing of ceramics"; **Materials Science and Technology**, v.4, p.877-884, 1988.
- 88 AJAYI, O.O.; LUDEMA, K.C.; "Surface damage of structural ceramics: implications for wear modeling", **Wear**, v.124, p.237-257, 1988.
- 89 MICHALSKE, T.A.; BUNKER, B.C.; FREIMAN, S.W.; "Stress corrosion of ionic and mixed ionic/covalent solids", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69[10], p.721-724, 1986.

- 90 LANCASTER, J.K.; "A review of the influence of environment humidity and water in friction, lubrication and wear", **Tribology International**, Vol. 23, nº6, pp. 371-389, 1990.
- 91 GEE, M.G.; JENNETT, N.M.; "High resolution characterisation of tribochemical films on alumina"; **Wear**, v.193, p. 133-145, 1995.
- 92 XU, J.; KATO, K.; "The effect of water vapor on the agglomeration of wear particles of ceramics"; **Wear**, v.202, p. 165-171, 1997.
- 93 XU, J.; KATO, K.; "Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction"; **Wear**, v.245, p. 61-75, 2000.
- 94 PINTO, L.C.M.; VASCONCELOS, V.; VASCONCELOS, W.L.; BRESSIANI J.C., "An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries", **Acta Microscopica**. Supplement B, p.168-69, 1996.
- 95 ANTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAW, B. R. AND MARSHALL, D.B., "A Critical Evaluation of Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", **Journal of American Ceramic Society**, v.64, N9, pp.533-538, 1981.
- 96 BYUNG-KOOG JANG, B.K.; MANABU, E.; KISHI, T., "The effect of microstructure on mechanical properties of alumina-based composites by particulate-precipitated dispersion", **Advances in ceramic-matrix composites-II**, Cer. Trans., 343-353, 1994
- 97 SATO, E.; CARRY C., "Yttria doping and sintering of submicrometer-grained  $\alpha$ -alumina", **Journal of the American Ceramic Society**, 78 [8], 2156-60, 1998.
- 98 MCCUNE, R.C.; DONLON, W.T.; KU, C.R. , "Yttrium grain boundary segregation in fine-grained alumina", **Journal of the European Ceramic Society**, 11, pp. 189-99, 1993.
- 99 ACCHAR, W; GREIL. P.; MARTINELLI, A.E.; CAIRO, C.A; BRESSIANI A.H.; BRESSIANI, J.C., "Sintering behavior of alumina-niobium carbide composite", **Journal of the European Ceramic Society**, vol 20, 1765-1769, 2000.

- 100 OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.; "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", **Journal of Materials Research**, vol. 7, N. 6, pp.1564-1584, 1992.
- 101 XU, K.W.; HOU, G.L.; HENDRIX, B.C.; HE, J.W.; SUN, Y.; ZHENG, S.; BLOYCE, A.; BELL, T.; "Prediction of nanoindentation hardness profile from a load-displacement curve", **Journal of Materials Research**, 13, [12] pp. 3519,3526, 1998.
- 102 ZENG, K.; SÖDERLUND, E.; GIANNAKOPOULOS, A.E.; ROWCLIFFE, D.J, "Controlled indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials", **Acta Materialia**, 44 [3], pp. 1127-41, 1996.
- 103 CLINTON, D.J.; MORREL, R., "Hardness testing of ceramic materials", **Mater. Chem. Phys.**, 17, 461-73, 1987.
- 104 MICHELES, B.D.; G.H. FRASCHAT, G.H., "Microhardness of chalcogenide glasses of the system Se-Ge-As", **Journal of Materials Science**, 17, pp. 329-334, 1982.
- 105 HIRAO, K., TOMOZANA, M., "Microhardness of SiO<sub>2</sub> glass on various environments", **Journal of the American Ceramic Society** 70, pp. 497-502, 1987.
- 106 BABINI, G.N., BELLOSI, A., GALASSI, C., "Characterization of hot-press silicon nitride based materials by microhardness measurements", **Journal of Materials Science**, 22, pp. 1687-93, 1987.
- 107 QUINN, J.B.; QUINN, G.D., "Indentation brittle of ceramics: a fresh approach", **Journal of Materials Science**, 32, pp. 4331-46, 1997.
- 108 LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B., "Hardness, toughness, and brittleness - indentation analysis", **Journal of the American Ceramic Society**, 62, pp. 347, 1979.
- 109 LAWN, B.R.; JONSEN, T.; A. ARORA, A., "Brittleness as an indentation size effect" **Journal of Materials Science**, 11, pp. 573-575, 1976.
- 110 MARSHALL, D. B.; LAWN, B. R., "Microindentation techniques for materials science and engineering", ASTM STP 889, eds. P. Blau and B. Lawn, **American Society for Testing Materials**, Philadelphia, PA, pp.26-40,1986.

- 111 LAWN, B.; EVANS, A. G., "Model for crack initiation in elastic-plastic indentation fields", **Journal of Materials Science**, 12, pp. 2195-2199, 1977.
- 112 McCOLM, I. J., "**Ceramic Hardness**", Plenum Press, New York, 1990
- 113 TERHECI, M., "Grain boundary and testing procedure: a new approach to the tribology of alumina materials", **Wear**, 211, pp. 289-301, 1997.
- 114 KRELL A., "Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina", **Materials Science and Engineering A**, 209, pp. 156-163, 1996.
- 115 KRELL, A.; BLANK, P., "Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina", **Journal of the American Ceramic Society**, 78 [4], pp. 1118-1120, 1995.3
- 116 ACCHAR, W.; MARTINELLI, A.E.; CAIRO, C.A.A., "Reinforcing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with W-Ti mixed carbide", **Materials Letters**, 46, pp. 209-211, 2000.
- 117 ACCHAR, W.; MARTINELLI, A.E.; VIEIRA, F.A.; CAIRO, C.A.A., "Sintering behaviour of alumina-tungsten carbide composites", **Materials Science and Engineering A -Structural Materials Properties Microstructure and Processing-** 284(1-2), pp. 84-87, 2000.
- 118 WOOK, Y. K., GUNN, J. L., "Pressureless sintering of alumina titanium carbide composite", **Journal of the American Ceramic Society**, 72 [8], pp. 1333-37, 1989.
- 119 CUTLER, R. A.; HANFORD, A. C., "Pressureless-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites", **Materials Science and Engineering. A**, 105/106, pp. 183-92, 1988.
- 120 CUTLER, R. A.; HURFORD, A. C.; VIRKAR, A. V, "Pressureless-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites", **Science of Hard Materials**, v.3, ed. B K. Sarin, Elsevier, New York, pp. 183-192, 1988.
- 121 BULJAN S. T., AND SARIN, V. K., "**Sintered metal ceramic composites**",ed. G. S. Vpadhyaya, Elsevier, Amsterdam, pp. 455-468, 1984.
- 122 ADACHI, K., KATO, K., CHEN, N., "Wear Map of Ceramics", **Wear**, 203-204, pp. 291-301, 1997.
- 123 CZICHOS, H. KLAFFKE, D., SANTNER, E., WOYDT, M., "Advances in tribology: the materials point of view", **Wear**, vol.190, pp. 155-61, 1995

## Teoria de Hertz

Uma abordagem normalmente utilizada, que se mostra primordial e indispensável para compreensão da distribuição do campo de tensões e de deslocamentos de sistemas mais complexos, é a teoria clássica do contato hertziano. Embora traduza uma situação muito simplificada (corpos elásticos de dimensões semi-infinitas, homogêneos e isotrópicos em contato) sua abordagem é muito utilizada na análise e caracterização da fratura e deformação de materiais cerâmicos [Lawn, 1995; Lawn, 1998].

Além das considerações para simplificação descritas anteriormente, é necessário considerar as dimensões da área de contato muito menores do que as dimensões de cada corpo, pois a área de contato deve ser pequena quando comparada ao raio de curvatura equivalente das superfícies em contato.

Como é comum que os corpos em contato sejam sólidos axissimétricos, o sistema de coordenadas cilíndricas  $(r, \theta, z)$  é um sistema de referência adequado para este estudo.

O contato não conforme entre duas superfícies é mostrado da figura 1, onde observamos que, devido a aplicação da carga normal  $P$ , nos corpos 1 e 2 os pontos  $T_1$  e  $T_2$ , distantes da região de contato, aproximam-se e  $d_1$  e  $d_2$  são os deslocamentos destes no eixo central;  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura das superfícies 1 e 2;  $u_{z1}(r)$  e  $u_{z2}(r)$  são os deslocamentos axiais, paralelos ao eixo de simetria, das superfícies 1 e 2;  $a$  é o raio da área de contato [Johnson, 1989].

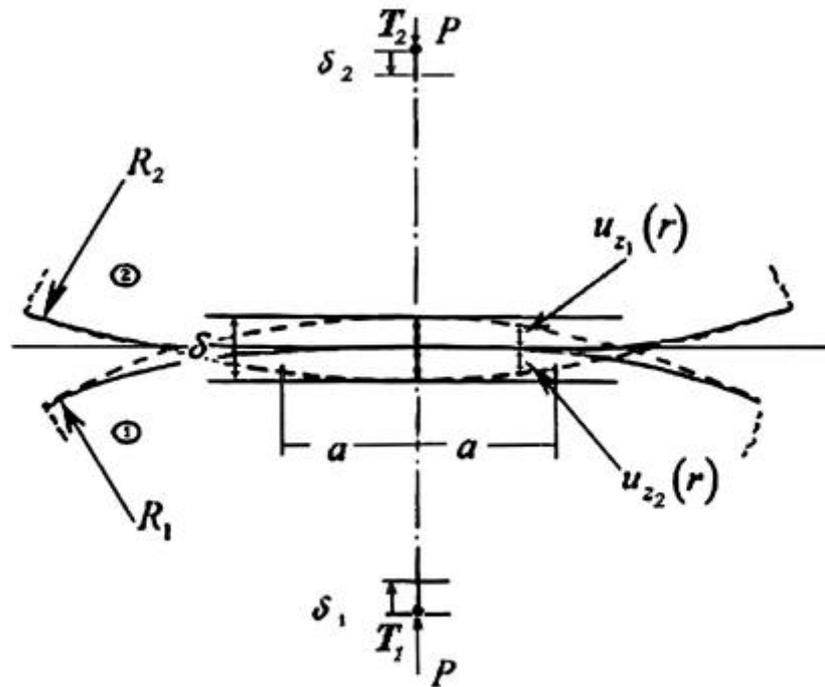


Figura 1- Esquema do contato entre superfícies elásticas não conformes.

Para o caso de contato entre duas esferas ou uma esfera e um plano, a área de contato é circular. Os campos de deslocamentos na região do contato podem ser expressos pela relação:

$$u_{z1}(r) + u_{z2}(r) = \mathbf{d} - \left( \frac{1}{2R} \right) r^2 \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mathbf{d} = u_{z1}(0) + u_{z2}(0)$  é a aproximação mútua entre dois pontos do eixo central; e  $R^{-1}$  é a curvatura relativa das superfícies, dada por  $R^{-1} = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ .

A distribuição de pressão,  $p(r)$ , proposta por Hertz, que resulta nos deslocamentos dados pela Eq.(1) é:

$$p(r) = p_0 \left[ 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

onde  $p_0$  é a pressão máxima de contato, que ocorre em  $r = 0$  e  $a$  é o raio da área de contato.

A carga de compressão total concentrada,  $P$ , é dada pela integração de  $p(r)$  sobre a área de contato:

$$P = \int_0^a p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2 \quad (\text{A.3})$$

A pressão média,  $p_m$ , é definida segundo a equação (4).

$$p_m = \frac{P}{\pi a^2} = \frac{2}{3} p_0 \quad (\text{A.4})$$

Algumas vezes é interessante expressar  $a$  e  $p_0$  em função da carga total,  $P$ , e podemos fazê-lo através das seguintes equações:

$$a = \left( \frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{onde: } E^* = \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1}$$

$$p_0 = \frac{3P}{2pa^2} \quad (\text{A.6})$$

As tensões normais na superfície de contato ( $z=0$ ) normalizadas por  $p_0$  serão:

- na área de contato:

$$\frac{\mathbf{s}_r}{p_0} = \frac{1-2\mathbf{n}}{3} \left( \frac{a^2}{r^2} \right) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{3/2} \right] - \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\mathbf{s}_q}{p_0} = -\frac{1-2\mathbf{n}}{3} \left( \frac{a^2}{r^2} \right) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{3/2} \right] - 2\mathbf{n} \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\mathbf{s}_z}{p_0} = -\left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

- fora da área de contato:

$$\frac{\mathbf{s}_r}{p_0} = -\frac{\mathbf{s}_q}{p_0} = (1-2\mathbf{n}) \frac{a^2}{3r^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\mathbf{s}_z}{p_0} = 0 \quad (\text{A.11})$$

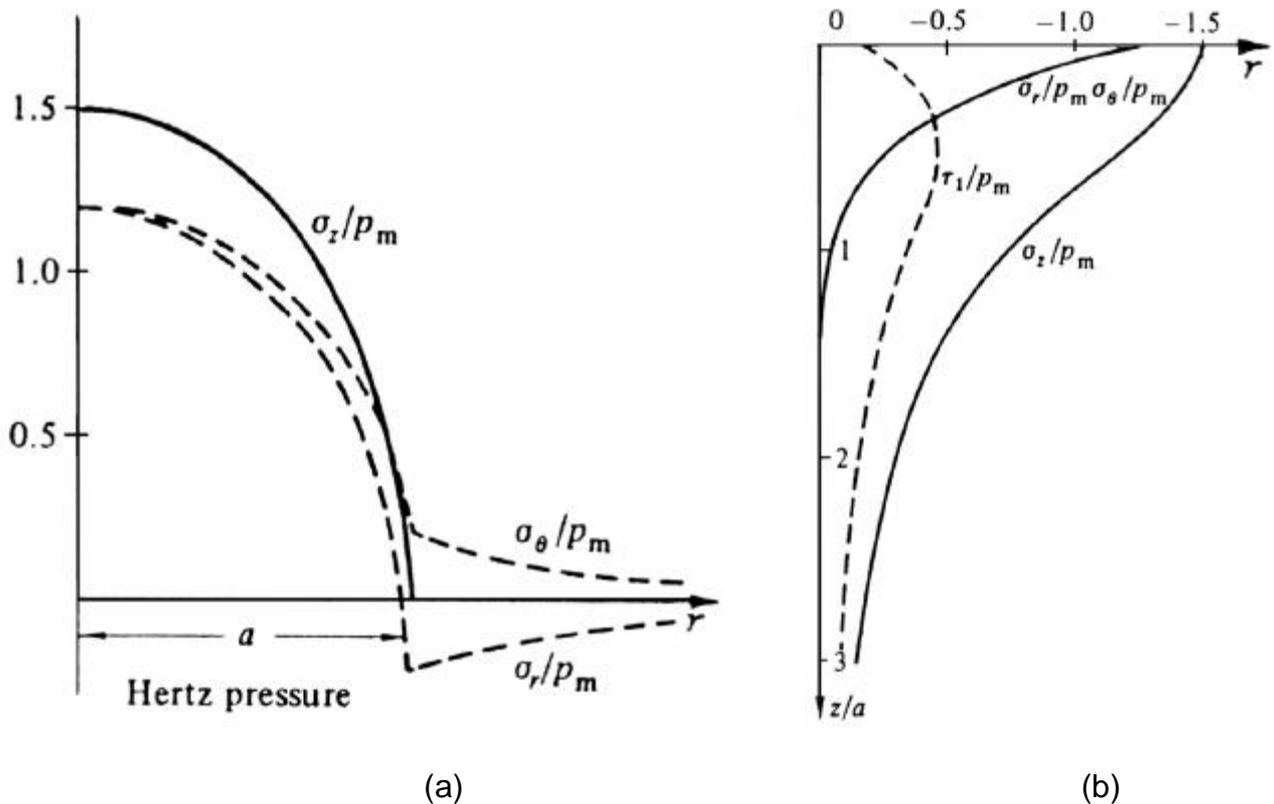


Figura 2 -Distribuições de tensões de Hertz, (a) na superfície e (b) ao longo do eixo de simetria [Johnson, 1989].

Observa-se, na figura 2, que na superfície as tensões normais são todas compressivas dentro do círculo de contato, exceto a tensão radial,  $\sigma_r$ , na borda. No centro,  $r = 0$ , as tensões  $\sigma_r$  e  $\sigma_\theta$  são de mesma magnitude e têm valor, em módulo, de  $(1+2\nu)p_0 / 2$ . Na verdade, no centro do contato há uma indeterminação para as expressões referentes a estas tensões, e este valor é obtido fazendo-se os limites destas expressões. A tensão axial, em  $r = 0$ , é igual à pressão máxima de contato,  $p_0$ . Fora do contato, as tensões normais, radial e circunferencial são de mesma amplitude e, respectivamente, trativa e compressiva. Na borda do círculo de contato ( $r = a$ ) a tensão normal radial é trativa e máxima onde atinge o valor de  $(1-2\nu) p_0 / 3$ ; e é esta tensão a responsável pelo início da trinca na borda do contato, normalmente

observada em forma de anel em materiais cerâmicos e vidros [Lawn, 1995; Kong and Ashby, 1992; Johnson, 1989; Lawn, 1998; Lawn, Padture, Guiberteau and Cai, 1994].

Fora do contato a tensão normal axial é nula.

Tensões normais ao longo do eixo de simetria ( $z$ ), sob a superfície de contato são dadas por:

$$\frac{\mathbf{s}_r}{p_0} = \frac{\mathbf{s}_q}{p_0} = -(1+\mathbf{n}) \left[ 1 - \left( \frac{z}{a} \right) \tan^{-1} \left( \frac{a}{z} \right) \right] + \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\mathbf{s}_z}{p_0} = - \left( 1 + \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.13})$$

As tensões,  $\mathbf{s}_r$ ,  $\mathbf{s}_q$  e  $\mathbf{s}_z$  são as próprias tensões normais principais ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$ ) neste eixo e a tensão cisalhante principal,  $\tau$ , é dada pela expressão:

$$\tau = \frac{1}{2} |\sigma_r - \sigma_z| \quad (\text{A.14})$$

e é vista na figura 2b.

Esta tensão é função do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), será máxima abaixo da superfície de contato no eixo axial e sua posição dependerá do raio de contato,  $a$ . Esta é a região onde se deve originar o dano no material, abaixo da superfície, em contato estático [Johnson, 1989; Lawn, 1998; Lawn, Padture, Guiberteau and Cai, 1994; Lawn, Lee, Peterson and Wuttiphan, 1998]. Para a distribuição de pressão de Hertz se  $\nu = 0,22$ , apropriado para alumina, temos então:

$$\tau_{\text{máx}} = 0,49 p_0 \quad \text{em } r = 0 \quad \text{e } z \approx 0,5 a, \text{ em planos orientados a } 45^\circ \text{ ao eixo } z.$$

De acordo com estas considerações [ Lawn, Padture, Guiberteau and Cai, 1994; Lawn, Lee, Peterson and Wuttiphan, 1998] propõe modelo para iniciação de microtrinca ativadas por cisalhamento, falha de cisalhamento (shear faults) de raio  $l$ , e trincas em forma de asas ( wing-crack ) de tamanho  $c$ , esquematizado na figura 3; para material cerâmico policristalino com tamanho de grão  $G$ .

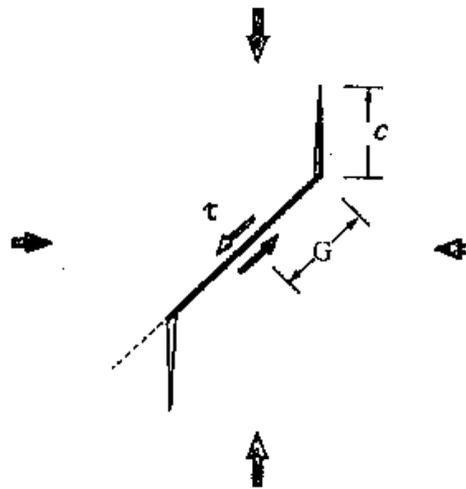


Figura 3 – Figura esquemática de um elemento de volume mostrando trincas ativadas por cisalhamento; em material policristalino de tamanho de grão  $G$ .

### Referências Bibliográficas

JOHNSON, K.L.; **Contact Mechanics**; Cambridge University Press; 1989

KONG, H., ASHBY, M.F. Wear mechanisms in brittle solids, **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 11, pp. 2907-2920, 1992.

LAWN, B.R.; **Fracture of brittle solids**, 2nd edn; Cambridge Solid State Series; 1995.

LAWN, B.R.; Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz - Review; . **Journal American Ceramic Soc**; v. 81, p.1977-1994, 1998.

LAWN, B.R.; LEE, S.K.; PETERSON, I.M.; WUTTIPHAN, S.; Model of strength degradation from hertzian contact damage in tough ceramics. **Journal American Ceramic Soc**; v. 81, p.1509-1520, 1998

LAWN, B.R.; PADTURE, N.P.; GUIBERTEAU, F.; CAI; H.; A model for microcrack initiation and propagation beneath hertzian contacts in polycrystalline ceramics. **Acta Metall. Mater.** , v.42[5], p.1683-1693, 1994