

**ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**ESTUDO FRENTE AO CHOQUE TÉRMICO DE  
REFRATÁRIOS CERÂMICOS DE BAIXA POROSIDADE**

**Guilherme Roberto dos Santos Biasibetti**

**Matrícula 155994**

Orientador: Altair Sória Pereira

Co-orientador: Rafael Vieira Camerini

Porto Alegre

2011

**Guilherme Roberto dos Santos Biasibetti**

**ESTUDO FRENTE AO CHOQUE TÉRMICO  
DE REFRAATÓRIOS CERÂMICOS DE BAIXA  
POROSIDADE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado em 2011/1 como requisito parcial para obtenção do diploma de graduação em Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Altair Sória Pereira

Co-orientador: Rafael Vieira Camerini

Porto Alegre

2011

## RESUMO

O comportamento frágil dos materiais cerâmicos e sua limitada confiabilidade, devido a sua tendência a falhar por fadiga e choque térmico e choque, são os principais fatores que limitam sua aplicabilidade. Por isso o aperfeiçoamento destas propriedades é o ponto chave para muitas demandas de aplicação em engenharia [1]. Neste trabalho foi avaliado o comportamento frente ao choque térmico de algumas das cerâmicas óxidas mais comumente citadas na literatura e oferecidas como opção pelas empresas de cerâmicas avançadas para aplicações onde resistência a ciclagens térmicas é essencial [2, 3, 4]. Os materiais contemplados neste estudo foram alumina, zircão, mulita eletrofundida e um composto de mulita e zircônia também obtido pelo processo de eletrofusão. Para investigar o comportamento frente ao choque térmico desses materiais foi realizado um ensaio preliminar de choque térmico onde corpos de prova dos quatro materiais foram aquecidos a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C e rapidamente imersos em água à temperatura ambiente. Neste ensaio foi observado um comportamento similar entre os corpos de prova de mulita e do composto de mulita e zircônia que mostraram uma boa resistência até 800°C, com trincamento, mas mantendo a integridade estrutural do corpo de prova. O zircão apresentou uma resistência razoável, com trincamento, até 400°C e a alumina não resistiu a choques térmicos maiores que 200°C. A diferença no desempenho da mulita e da mulita-zircônia foi avaliada através de ensaios de choque térmico a 800°C combinados com ensaios de flexão conforme sugerido pela norma ASTM C1525 [1]. Após 10 ciclos de choque térmico a mulita-zircônia manteve 64% de sua resistência mecânica de partida enquanto que a mulita manteve apenas 4%. Foi investigado por DRX, RAMAN e MEV o mecanismo pelo qual a mulita-zircônia apresenta essa superior resistência à ciclagem térmica, não sendo encontradas evidências de tenacificação por transformação de fase. Apesar de ter sido retida a fase de alta temperatura da zircônia esta se apresentou em uma fração ínfima quando comparada com a fração monoclinica. O mecanismo de tenacificação mais provável observado foi associado à presença de porosidade fechada e microtrincas oriundas da transformação de fase monoclinica/tetragonal decorrente do processo de sinterização.

**Palavras-chave:** mulita zircônia; transformação de fase; choque térmico; resistência ao choque térmico.

## ABSTRACT

The brittle behavior of ceramic materials and its limitation in liability for failing through thermal shock and thermal stress are the main factors that shorten its applicability. Therefore the improvement of such capabilities is the key performance benefit for many demanding engineering applications [1]. In this study, the thermal shock behavior of some ceramic oxide refractories most known for its good thermal properties were analyzed [2, 3, 4]. The materials covered in this research were Alumina, Zircon, electrofused Mullite, and a Mullite and Zirconia composite produced by electrofusion process. A preliminary practical test to evaluate the thermal shock resistance of these four materials consisted of submitting specimens heated at 200, 400, 600, 800 and 1000°C and after quenched in water at room temperature. Mullite and Mullite-Zirconia specimens showed a good thermal shock resistance preserving their structural integrity up to 800°C. Zircon showed a fair resistance up to 400°C and alumina showed the poorest performance failing even at 200°C. Further investigation on mullite and mullite-zirconia behavior were carried out through combination of thermal shock cycles and bending test, as suggested by ASTM C1525 [1]. After ten thermal shock cycles of 800°C, mullite-zirconia kept 64% of its starting mechanic resistance while mullite kept only 4%. Mullite-Zirconia superior thermal shock resistance mechanism was investigated by XRD, Raman spectroscopy and SEM. No evidence for transformation toughening was found. Despite the high temperature tetragonal phase of zirconia was stabilized, it was found in a very tiny amount compared to the monoclinic fraction. The most probable toughening mechanism is related to the presence of closed porosity and microcracks produced by the tetragonal/monoclinic transition in zirconia during the sintering process.

**Keywords:** Mullite zirconia; transformation toughening; thermal shock resistance.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - RELAÇÃO ENTRE ALIMENTAÇÃO NOMINAL POR TAMANHO MÉDIO DO PRODUTO FINAL PARA EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS DE MOAGEM. [10] .....	13
FIGURA 2 - LARGURA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA ALCANÇADA POR DIFERENTES MOINHOS. [11].....	14
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MOINHO DE BOLAS EM OPERAÇÃO. [11] .....	15
FIGURA 4 - NA COLAGEM DE BARBOTINA (A) O MOLDE POROSO (B) É PREENCHIDO COM BARBOTINA; APÓS UM PERÍODO DE TEMPO DE COLAGEM (C) A BARBOTINA É RETIRADA DEIXANDO PARA TRAZ UM DENSO AGLOMERADO CERÂMICO QUE (D) PODE TER SEU ACABAMENTO FEITO NO PRÓPRIO MOLDE CASO ESTE TENHA RESISTÊNCIA MECÂNICA O SUFICIENTE. EM CASOS EM QUE O TEMPO DE COLAGEM É ELEVADO TEREMOS (E) UMA MAIOR ESPESSURA DE PAREDE OU ATÉ (F) UM CORPO PRATICAMENTE MACIÇO PARA TEMPOS MUITO ELEVADOS. NA COLAGEM SOB PRESSÃO (G) TEMOS A PRESSÃO APLICADA SOBRE A BARBOTINA A FIM DE ACELERAR O CRESCIMENTO DA PARECE. [10].....	15
FIGURA 5 – ESQUEMA DO CICLO DE Prensagem e EJEÇÃO DA PEÇA A VERDE. [10] .....	16
FIGURA 6 - RESULTADO DA ANÁLISE TÉRMICA DE QUEIMA DE MATÉRIA ORGÂNICA DE UMA PEÇA VERDE OBTIDA POR Prensagem e CONTENDO 5,4% EM VOLUME DE PVA/PEG COMO SISTEMA DE LIGANTES. [10].....	17
FIGURA 7 - DENSIFICAÇÃO DE DOIS CORPOS DE PROVA DE ALUMINA COMPACTADOS E COM DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DIFERENTES MOSTRANDO UMA DIMINUIÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA DO PÓ; E UM TERCEIRO CORPO DE ALUMINA Prensado A QUENTE E ATINGINDO UMA MAIOR DENSIFICAÇÃO A UMA TEMPERATURA INFERIOR. [10] .....	17
FIGURA 8 - VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE IMERSÃO CRÍTICA PARA DIFERENTES MATERIAIS EM FUNÇÃO DO FLUXO DE CALOR, ASSUMINDO QUE A FALHA OCORRE QUANDO A TENSÃO TÉRMICA ATINGE A TENSÃO DE FRATURA. AS CURVAS FORAM CALCULADAS PARA AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS A 400°C. [14]	19
FIGURA 9 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA ZIRCÔNIA E MAGNÉSIA. [14].....	23
FIGURA 10 - MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA POR TRANSFORMAÇÃO DE FASE. [13].....	24
FIGURA 11 - PARTÍCULAS MAIORES QUE O COMPRIMENTO DE ONDA DE UM FEIXE DE LUZ COLIMADO PRODUZINDO DIFRAÇÃO FRONTAL FRAUNHOFER. [10].....	25
FIGURA 12 - EXEMPLO DE UM PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA UMA AMOSTRA POLICRISTALINA DE FERRITA. [13] .....	26
FIGURA 13 - ESPALHAMENTO RAMAN E RAYLEIGH PARA UMA FREQUÊNCIA DE EXCITAÇÃO $N_0$ . [15].....	26
FIGURA 14 - CONFIGURAÇÃO DE CARREGAMENTO EM TRÊS PONTOS PARA MEDIÇÃO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO E FLEXÃO PARA MATERIAIS CERÂMICOS, INCLUINDO EQUAÇÕES ALGÉBRICAS PARA CORPOS DE PROVA RETANGULARES E CILÍNDRICOS. [13] .....	28
FIGURA 15 - FOTO DO MOINHO E BOLAS DE ALUMINA UTILIZADAS NA MOAGEM DOS PÓS DE MULITA E DE MULITA-ZIRCÔNIA.....	29
FIGURA 16 - FOTO DO MOLDE DE GESSO UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DOS CADINHOS (ESQ.) E DO MOLDE METÁLICO UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DO MOLDE DE GESSO (DIR.).....	32

FIGURA 17 - FOTO DOS CORPOS DE PROVA (CADINHOS) PRODUZIDOS COM OS QUATRO MATERIAIS: (A) MULITA-ZIRCÔNIA, (B) MULITA, (C) ZIRCÃO, (D) ALUMINA.....	32
FIGURA 18 – O PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PÓ DE Prensagem para um pó cerâmico qualquer consistiu na (A) mistura do pó cerâmico + 3% (em peso de pó) de PVA (previamente diluído em água) + 50% (em peso de pó) de água deionizada, seguida pela (B) moagem (quando necessário) e homogeneização em moinho de bolas. A suspensão foi então (C) vazada em moldes de gesso para remover a água até formar um bloco de pó (peça a verde) para então (D) ser quebrado em pequenas pedras e colocado numa bandeja metálica que foi (E) levada para estufa a 50°C por algumas horas até o pó estar seco o suficiente para ser (F) moído com o graal e pistilo. Por último (G) os grãos secos e moídos foram peneirados em uma peneira mesh #60 e (H) a fração passante foi acondicionada ao abrigo da umidade. ...	33
FIGURA 19 - FOTO DA prensa (esq.) e matriz (dir.) utilizada na conformação dos corpos de prova em forma de prismas. ....	33
FIGURA 20 - FOTO DOS CORPOS DE PROVA NO formato de prismas dos quatro materiais. (A) ALUMINA, (B) ZIRCÃO, (C) MULITA E (D) MULITA-ZIRCÔNIA. ....	34
FIGURA 21 – SEQUÊNCIA DO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO em corpos de prova no formato de prismas. Primeiramente os corpos de prova foram (A) acondicionados dentro de uma barqueta para facilitar o manuseio para então serem (B) introduzidos dentro do forno previamente aquecido a 800°C e (C) mantidos dentro do forno por 15 minutos para então (D) serem retirados rapidamente, (E) muitas vezes ainda incandescentes, e (F) mergulhados em um balde com água a temperatura ambiente. ....	35
FIGURA 22 - FOTO DO APARATO (NAVÍCULA) UTILIZADO NO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO dos corpos de prova no formato de prismas. ....	36
FIGURA 23 - FOTO DA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS SHIMADZU UTILIZADA PARA REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE FLEXÃO.....	36
FIGURA 24 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER DO PÓ DE MULITA DE PARTIDA (ESQ.) E APÓS MOAGEM (DIR.). ....	38
FIGURA 25 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER DO PÓ DE MULITA-ZIRCÔNIA DE PARTIDA (ESQ.) E APÓS MOAGEM (DIR). ....	39
FIGURA 26 - FOTO DOS CADINHOS DE ALUMINA TRINCADOS APÓS SEREM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO DE IMERSÃO A (A) 200°C que apresentou apenas um trinca e (B) 400°C e (C) 600°C quando vieram a falhar catastróficamente.....	40
FIGURA 27 - FOTO DOS CADINHOS DE ZIRCÃO TRINCADOS APÓS SEREM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO DE IMERSÃO A (A) 200°C e (B) 400°C que não vieram a falhar catastróficamente e (C) a 600°C que apresentou falha catastrófica após o sexto ciclo.....	41
FIGURA 28 - FOTO DOS CADINHOS DE MULITA ELETROFUNDIDA APÓS SEREM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO DE IMERSÃO A (A) 600°C e não apresentou trincas, (B) a 800°C e apresentou trincas pequenas e (C) a 1000°C que sofreu falha catastrófica. ....	41

FIGURA 29 - FOTO DO CADINHO DE MULITA-ZIRCÔNIA QUE NÃO APRESENTOU TRINCAMENTO APÓS 10 CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO A 600°C.....	42
FIGURA 30 - FOTO DE CADINHOS SUBMETIDOS AO ENSAIO DE CHOQUE TÉRMICO. NO DETALHE EM VERMELHO AS FALHAS PRÉ-EXISTENTES QUE NÃO SE PROPAGARAM E EM AZUL AS TRINCAS ORIUNDAS DO CHOQUE TÉRMICO. ....	42
FIGURA 31 - FOTO DOS CORPOS DE PROVA DE ALUMINA (ESQ.) E ZIRCÃO (DIR.) SUBMETIDOS A CHOQUE TÉRMICO E QUE VIERAM A FALHAR CATASTROFICAMENTE. ....	43
FIGURA 32 – GRÁFICO DA PERDA DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE CORPOS DE PROVA DE MULITA E DE MULITA-ZIRCÔNIA EM FUNÇÃO DO NUMERO DE CICLAGENS TÉRMICAS A 800°C, EVIDENCIANDO UMA MELHOR MANUTENÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA DE MULITA-ZIRCÔNIA.....	43
FIGURA 33 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE UM CORPO DE PROVA DE MULITA-ZIRCÔNIA SINTERIZADO (SUPERIOR) E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DAS FASES PRESENTES NA AMOSTRA (INFERIOR) [16].....	45
FIGURA 34 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO PÓ DE PARTIDA (PRETO), DO PÓ MOÍDO (VERMELHO), DE UM CORPO SINTERIZADO A 1500°C (CINZA), DE UM CORPO SINTERIZADO A 1600°C POR 2 HORAS (AZUL), E DE UM CORPO SINTERIZADO A 1600°C POR 4 HORAS (AMARELO). EM EVIDÊNCIA ENCONTRA-SE O PICO DA FASE DE ALTA TEMPERATURA DA ZIRCÔNIA QUE FOI RETIDO APÓS A SINTERIZAÇÃO SENDO SUA INTENSIDADE RELATIVA NÃO SIGNIFICATIVAMENTE AFETADA PELOS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS. ....	46
FIGURA 35 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE UM CORPO DE PROVA ANTES (A) E APÓS (B) SER SUBMETIDO A 10 CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO EVIDENCIANDO A MANUTENÇÃO DA INTENSIDADE DO PICO REFERENTE A FASE DE ALTA TEMPERATURA DA ZIRCÔNIA. ....	47
FIGURA 36 - COMPARAÇÃO DO ESPECTRO RAMAN DO PÓ DE PARTIDA (VERDE), CORPO DE PROVA SINTERIZADO (AZUL) E SUPERFÍCIE DE FRATURA DE CHOQUE TÉRMICO (PRETO). EM EVIDÊNCIA OS PICOS EM $633\text{ cm}^{-1}$ E $472\text{ cm}^{-1}$ ONDE ERA ESPERADA UMA INVERSÃO EM SUAS INTENSIDADES CONFORME FOSSE ALTERADA A PROPORÇÃO DE FASE <i>T-ZRO2</i> .....	48
FIGURA 37 - MICROGRAFIA DE UM CORPO DE PROVA DE MULITA-ZIRCÔNIA SINTERIZADO E ESPECTRO DE EDS DE UMA REGIÃO CLARA IDENTIFICADA COMO ZIRCÔNIA MONOCLÍNICA E UMA REGIÃO ESCURA IDENTIFICADA COMO MULITA. ....	49
FIGURA 38 - MICROGRAFIA DO CORPO DE PROVA DE MULITA-ZIRCÔNIA SINTERIZADO E ANÁLISE DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE REGIÕES CLARAS CONFINADAS; CIRCULADO EM VERMELHO ENCONTRA-SE UMA TRINCA PROVAVELMENTE ORIUNDA DA TRANSFORMAÇÃO TETRAGONAL PARA MONOCLÍNICA DA ZIRCÔNIA DURANTE O RESFRIAMENTO. ....	50
FIGURA 39 - COMPARAÇÃO DA MICROGRAFIA DE UM CP PROVA DE PARTIDA (ESQ.) E UM SUBMETIDO A 10 CICLAGENS TÉRMICAS (DIR.).....	51
FIGURA 40 - MICROGRAFIAS DE UM CORPO DE PROVA SUBMETIDO A 10 CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO SEM PRESENÇA DE MACROTRINCAS (ESQ.) E UMA PARTÍCULA ATRAVESSADA POR UMA TRINCA (DIR.).....	51

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	OBJETIVOS .....	10
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
3.1	Matérias-primas cerâmicas .....	11
3.1.1	Alumina.....	11
3.1.2	Mulita .....	11
3.1.3	Zircão e Zircônia .....	12
3.2	Cominuição por moinho de bolas.....	13
3.3	Métodos de conformação.....	15
3.3.1	Colagem de barbotina .....	15
3.3.2	Prensagem .....	16
3.4	Sinterização .....	16
3.5	Comportamento das cerâmicas frente ao choque térmico .....	18
3.5.1	Resistência à nucleação de fraturas térmicas .....	18
3.5.2	Resistência à propagação de trincas.....	20
3.5.3	Mecanismos de tenacificação.....	20
3.6	Métodos experimentais de análise e caracterização.....	24
3.6.1	Granulometria a Laser .....	24
3.6.2	Difração de Raios X.....	25
3.6.3	Espectroscopia Raman.....	26
3.6.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	27
3.6.5	Ensaio de choque térmico .....	27
3.6.6	Ensaio de flexão .....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1	Caracterização e beneficiamento dos pós cerâmicos .....	28



4.1.1	Alumina.....	29
4.1.2	Zircão.....	29
4.1.3	Mulita eletrofundida .....	30
4.1.4	Mulita-zircônia eletrofundida.....	30
4.2	Produção de corpos de prova .....	31
4.2.1	Cadinhos .....	31
4.2.2	Prismas para ensaio de flexão.....	32
4.3	Ensaio de choque térmico.....	34
4.4	Ensaio de flexão.....	36
4.5	Análise das fases .....	37
4.6	Análise da microestrutura.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1	Beneficiamento da matéria prima.....	38
5.1.1	Mulita eletrofundida .....	38
5.1.2	Mulita-zircônia eletrofundida.....	39
5.2	Desempenho frente ao choque térmico dos cadinhos .....	39
5.3	Resistência mecânica após as ciclagens térmicas .....	43
5.4	Investigação do sistema de mulita-zircônia.....	44
5.4.1	Análise das fases por DRX.....	44
5.4.2	Análise das fases por espectroscopia Raman.....	47
5.4.3	Análise da microestrutura .....	48
6	CONCLUSÃO .....	52
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

# 1 INTRODUÇÃO

A complexidade dos processos produtivos atuais exige um constante desenvolvimento e aperfeiçoamento dos materiais que, por isso, apresentam, cada vez mais, um conjunto de propriedades de alta especificidade, muitas vezes únicas e indicadas apenas para a aplicação que este material foi projetado [1]. Especificamente na indústria metalúrgica e de fusão de vidros, os recipientes, fornos, panelas e dutos em geral estão em contato permanente com a matéria-prima a elevadas temperaturas. Por esse motivo, precisam ser construídos com materiais de elevada inércia química, capazes de suportar altas temperaturas sem que haja perda de suas propriedades além de resistirem às inúmeras ciclagens térmicas inerentes ao processo de fusão.

Os materiais cerâmicos em geral são os mais indicados para estas aplicações, pois possuem ótima inércia química mesmo a elevadas temperaturas, além de alta resistência mecânica e ao desgaste [2]. Porém a suscetibilidade dos materiais cerâmicos à fadiga térmica e à falha por choque térmico, que é consequência do comportamento frágil desses materiais, é um dos principais fatores que limitam sua aplicabilidade.

Dentre algumas das cerâmicas mais comumente citadas, e oferecidas como opção pelas empresas de cerâmicas avançadas para aplicações onde resistência a ciclagens térmicas é essencial [2, 3, 4], se encontram a alumina, o zircão, a mulita e um composto de mulita e zircônia. O comportamento frente ao choque térmico destas cerâmicas foi avaliado neste trabalho, através do estudo comparativo após ciclagens térmicas e análises por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2 OBJETIVOS

- Dentre os materiais estudados, identificar a melhor opção de material cerâmico para aplicações de choque térmico em diferentes faixas de temperatura;
- Identificar o mecanismo responsável pelo aumento da resistência ao choque térmico desses materiais.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Matérias-primas cerâmicas

#### 3.1.1 Alumina

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, atrás apenas do oxigênio e do silício. Assim como a maioria dos metais o alumínio não é encontrado na natureza em sua forma metálica, pois se combina com oxigênio muito rapidamente formando uma variedade de minerais. A ocorrência natural do óxido de alumínio é chamada de *corundum* ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), porém a maior parte do alumínio consumido no mundo é proveniente da *bauxita* ( $\text{AlO}_x(\text{OH})_x$ ) que é um mineral composto de variados hidróxidos de alumínio. [8]

O óxido de alumínio, usualmente chamado de alumina é largamente utilizado devido à sua alta dureza, resistência a altas temperaturas, inércia química e alta constante dielétrica. A alumina tabular ou fundida é utilizada em uma variedade de produtos como abrasivos, isolantes, ponteiras, ferramentas de moagem e refratários. [8]

#### 3.1.2 Mulita

A mulita é uma alumino-silicato, cuja fórmula química genérica é  $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$  ou  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e estrutura cristalina ortorrômbica. A ocorrência natural da mulita é muito rara tendo sido encontrada apenas na ilha de *Mull* (Reino Unido). A mulita apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, similar ao do SiC, boa resistência ao choque térmico e excelente manutenção de suas propriedades a alta temperatura (alta refratariedade). Por exemplo, a  $1500^\circ\text{C}$  mantém até 90% da resistência à flexão e à fadiga que possui à temperatura ambiente. Estas propriedades aliadas ao baixo custo tornaram a mulita um dos componentes estruturais de maior importância para aplicações que exigem ótimas propriedades refratárias a altas temperaturas. [3, 8]

### 3.1.3 Zircão e Zircônia

Zircônio é o nono metal mais abundante na crosta terrestre. Não é encontrado em seu estado metálico, mas sim combinado com oxigênio e outros elementos formando minerais. O cátion zircônio ( $Zr^{4+}$ ) é relativamente incompatível com a maioria dos minerais de formação rochosa sendo apenas duas de suas formas abundantes o suficiente para serem exploradas comercialmente. São elas o zircão ( $ZrSiO_4$ ) e a badeleíta ( $ZrO_2$  monoclinico). Apesar de serem minerais comuns em rochas ígneas e metamórficas são encontrados em concentrações economicamente exploráveis apenas em depósitos sedimentares de areias minerais pesadas.

O mineral zircão muitas vezes possui aplicação direta. Por sua vez o óxido de zircônio, usualmente designado por zircônia ( $ZrO_2$ ) é extraído principalmente do zircão, por diversos métodos que removem a sílica ( $SiO_2$ ), e raramente é purificado diretamente da badeleíta. [8]

Esses dois materiais possuem grande importância tecnológica, pois são utilizados em uma variedade de produtos cerâmicos e vidros. Devido à sua capacidade de suportar altas temperaturas, tanto a zircônia quanto o zircão são utilizados como refratários na fundição de metais e outras aplicações que exigem alta resistência mecânica e dureza aliadas à estabilidade térmica. O zircão, além disso, é comumente utilizado na fabricação de vidrados como opacificante e pigmento em porcelanas brancas. Por sua vez fases de alta temperatura da zircônia totalmente ou parcialmente estabilizada com óxido de cálcio, magnésio ou ítrio são largamente utilizadas como cerâmicas avançadas, devido à sua tenacidade aliada a ótimas propriedades térmicas e mecânicas. [8,9]

**Tabela 1 - Resumo das propriedades dos minerais citados. [8,9]**

	Formula	Peso Específico	Dureza Mohs	Comportamento ao aquecimento
<b>Alumina</b>	$Al_2O_3$	3,98	9,0	Fusão em 2000°C a 2050°C
<b>Mulita</b>	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3,11 – 3,26	6,0 – 7,0	Fusão em 1828°C a 1890°C.
<b>Zircão</b>	$ZrSiO_4$	4,6 – 4,7	7,5	>1450°C decompõem em $ZrO_2$ e $SiO_2$
<b>Zircônia</b>	$ZrO_2$	5,5 – 6,0	6,5	1170°C transformação monoclinica/tetragonal; 2370°C transformação tetragonal/cúbica; fusão a 2700°C.

### 3.2 Cominuição por moinho de bolas

É o processo pelo qual pequenas partículas são produzidas pela redução do tamanho de partículas maiores através do uso de força mecânica. Os processos de cominuição, de britagem e moagem são amplamente utilizados no processamento de matérias-primas cerâmicas com o objetivo de reduzir o tamanho médio das partículas, dissociar as impurezas, reduzir a porosidade, modificar a distribuição do tamanho das partículas, modificar a forma das partículas ou ainda melhorar a dispersão coloidal. Alguns dos processos de moagem, como o moinho de bolas, também são eficientes para promover uma ótima mistura e dispersão simultaneamente. Em um primeiro momento a escolha do método de cominuição é uma função do tamanho de partícula de partida e o tamanho de partícula desejado (Figura 1 e 2). [10, 11]

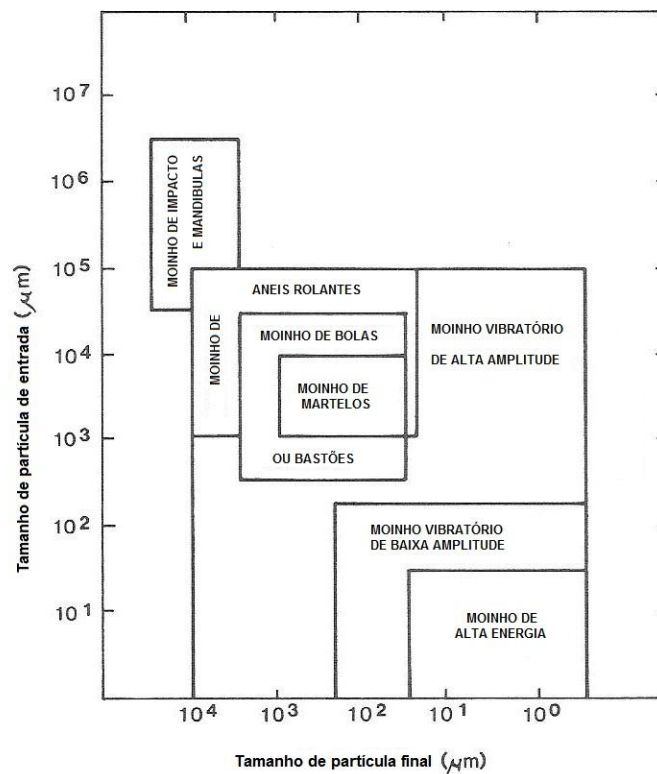
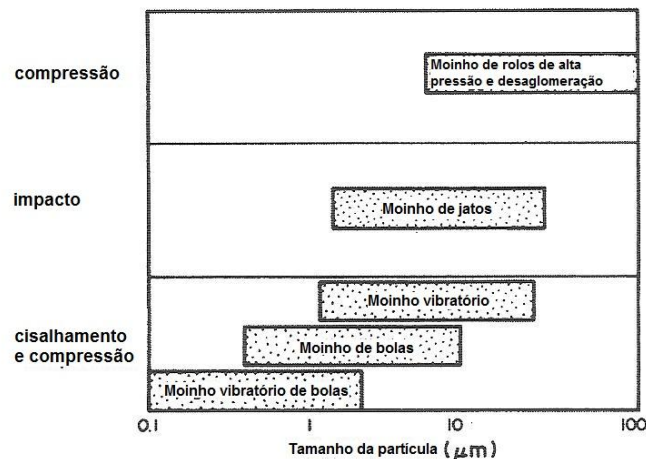


Figura 1 - Relação entre alimentação nominal por tamanho médio do produto final para equipamentos industriais de moagem. [10]



**Figura 2 - Largura de distribuição granulométrica alcançada por diferentes moinhos. [11]**

O moinho de bolas consiste de um cilindro ou cone oco que gira em torno de seu eixo vertical. Seu interior é parcialmente preenchido com o material a ser moído e elementos de moagem de variados tamanhos e formas, tais como bolas, bastões ou pequenos cilindros construídos com material duro e resistente ao desgaste. O moinho pode ser tão simples quanto uma garrafa plástica ou um jarro de porcelana ou robusto como um cilindro de aço reforçado com um acabamento de alta dureza cerâmico ou de aço duro. Moinhos industriais variam em diâmetro desde poucos centímetros, com capacidade de moer alguns gramas, até alguns metros com capacidade de moer várias toneladas por batelada. [10]

Os elementos de moagem no moinho de bolas produzem ação moedora por impacto e cisalhamento das partículas. Dentre as variáveis operacionais estão o tamanho e velocidade angular do moinho (Figura 3), o tamanho dos elementos de moagem em relação aos da matéria-prima, o volume relativo entre os elementos de moagem e a matéria-prima, o carregamento do moinho, o grau de aglomeração da matéria-prima e no caso de moagem a úmido a viscosidade da mistura durante a moagem. Dependendo da escolha dessas variáveis, o moinho de bolas é indicado para produzir pós de granulometria menor que MESH #200 ou #325 e com uma larga distribuição de tamanho de partícula ou até misturas com tamanho médio de partícula de alguns micrometros e uma estreita distribuição. Também é indicado para desaglomerar e misturar pós e barbotinas. [10,11]

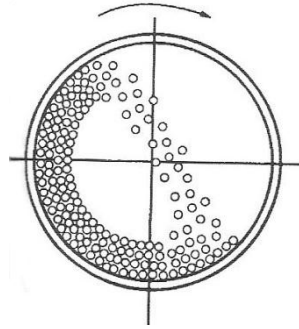


Figura 3 - Representação esquemática de um moinho de bolas em operação. [11]

### 3.3 Métodos de conformação

A conformação transforma a matéria-prima em pó em uma forma consolidada com uma geometria e microestrutura específica. A escolha de um método de conformação depende do balanço de diversos fatores, tais como tamanho do produto, forma, tolerâncias dimensionais, qualidade da superfície, microestrutura esperada, produtividade e capacidade de investimento. [10]

#### 3.3.1 Colagem de barbotina

Uma solução aquosa contendo particulado cerâmico é chamada de barbotina. O processo de colagem de barbotina consiste no preenchimento de um molde poroso (normalmente feito de gesso) com a barbotina (Figura 4). A água (ou outro veículo líquido) da barbotina é removida por capilaridade causando a concentração e coagulação do particulado cerâmico nas paredes do molde, formando assim a peça cerâmica a verde. Em alguns processos é aplicada pressão sobre a barbotina ou vácuo sobre o molde a fim de acelerar o processo de colagem. [10]

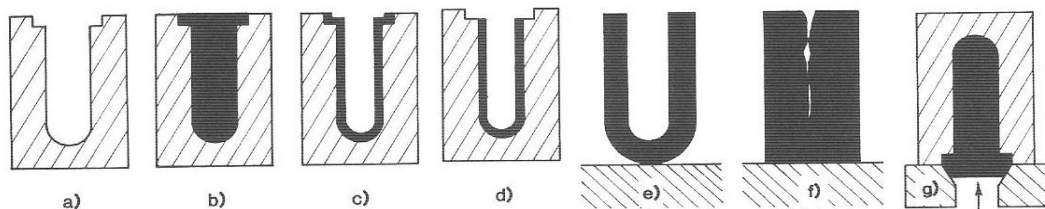


Figura 4 - Na colagem de barbotina (a) o molde poroso (b) é preenchido com barbotina; Após um período de tempo de colagem (c) a barbotina é retirada deixando para trás um denso aglomerado cerâmico que (d) pode ter seu acabamento feito no próprio molde caso este tenha resistência mecânica o suficiente. Em casos em que o tempo de colagem é elevado teremos (e) uma maior espessura de parede ou até (f) um corpo praticamente maciço para tempos muito elevados. Na colagem sob pressão (g) temos a pressão aplicada sobre a barbotina a fim de acelerar o crescimento da parede. [10]

### 3.3.2 Prensagem

Prensagem é um método de conformação e compactação simultânea no qual o pó ou grânulos do material são confinados e compactados em um molde móvel (Figura 5). Em processos industriais, a matéria-prima em pó é utilizada sob a forma de grânulos com um tamanho e resistência controlados. Prensagem é o processo de conformação mais utilizado na indústria e em laboratórios devido à sua capacidade de produzir peças dos mais variados tamanhos e formas, sua alta produtividade e em muitos casos variação dimensional por secagem nula. Produtos produzidos por prensagem incluem uma variedade de cerâmicas magnéticas e isolantes, cerâmicas de engenharia como ferramentas de corte e sensores refratários, piso e lajotas cerâmicas, refratários porosos, rodas de moagem e alumino-silicatos estruturais. [10]

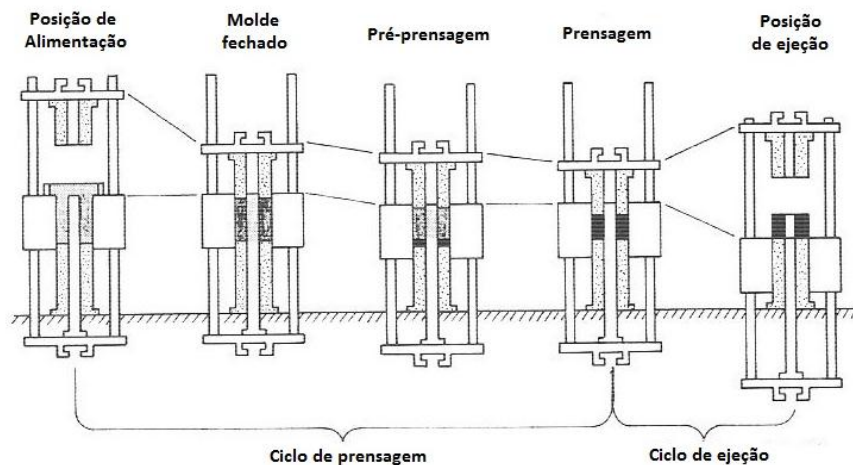


Figura 5 – Esquema do ciclo de prensagem e ejeção da peça a verde. [10]

### 3.4 Sinterização

A grande maioria dos produtos cerâmicos precisam ser sinterizados para se obter as propriedades e microestrutura desejadas. Após a secagem e o devido acabamento superficial, os produtos cerâmicos passam a ser chamados de peças a verde, que são então levadas a um forno para serem sinterizadas ou queimadas. O tratamento térmico completo consiste de três estágios: (1) reações preliminares de sinterização, que incluem a queima de matéria orgânica, eliminação de gases e produtos de decomposição e oxidação (Figura 6); (2) sinterização (Figura 7) e (3) resfriamento. [10]



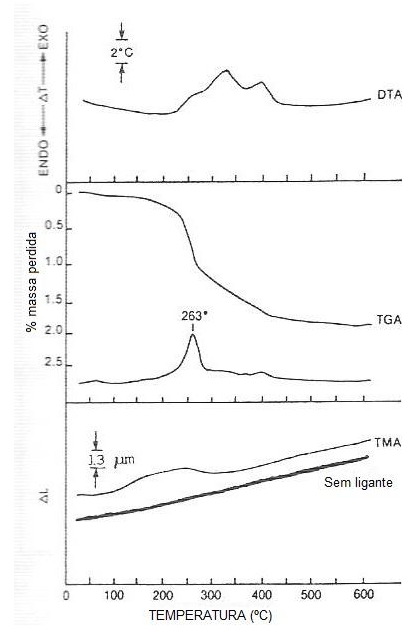


Figura 6 - Resultado da análise térmica de queima de matéria orgânica de uma peça verde obtida por prensagem e contendo 5,4% em volume de PVA/PEG como sistema de ligantes. [10]

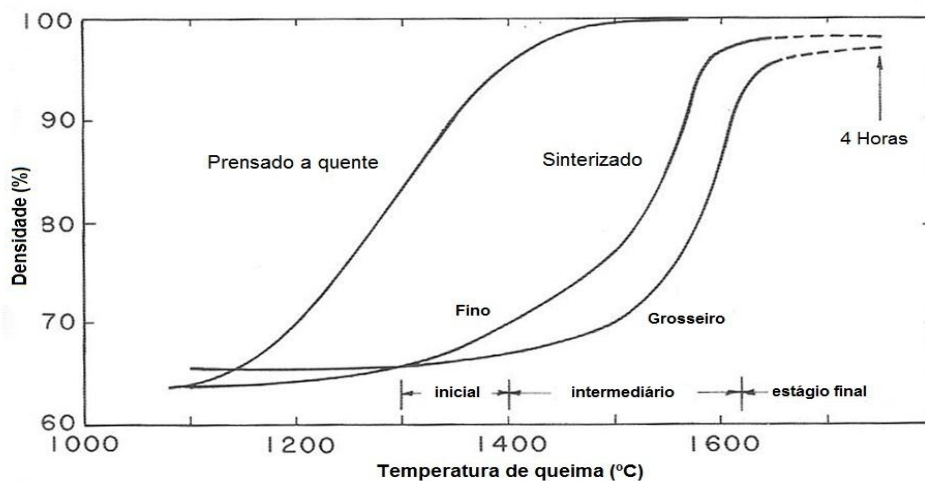


Figura 7 - Densificação de dois corpos de prova de alumina compactados e com distribuição granulométrica diferentes mostrando uma diminuição da temperatura de sinterização em função da granulometria do pó; e um terceiro corpo de alumina prensado a quente e atingindo uma maior densificação a uma temperatura inferior. [10]

A força motriz do processo de sinterização é a redução da área superficial das partículas, através de transporte de massa, com a consequente diminuição de vazios. Estes fenômenos são termicamente ativados e só se tornam observáveis a altas temperaturas. Em geral é dito que a temperatura de sinterização é da ordem de  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{1}{3}$  da temperatura absoluta de fusão do material cerâmico. Este valor é fortemente influenciado pelo tamanho e distribuição granulométrica do particulado bem como pelo grau de compactação da peça a verde. [10]

### 3.5 Comportamento das cerâmicas frente ao choque térmico

Quando qualquer material é exposto a uma mudança de temperatura, ou de fluxo de calor, surge um gradiente de temperatura entre a superfície e seu interior. A resistência deste material a não se fragilizar ou fraturar sob tais condições é chamada de resistência térmica, resistência a tensões térmicas ou resistência ao choque térmico. [12]

A avaliação da resistência ao choque térmico, principalmente utilizada para estudar o comportamento de cerâmicas estruturais sujeitas a alterações térmicas, é feita em termos de propriedades físicas dos materiais e das características do meio, como o gradiente de temperatura ou o fluxo de calor máximo aos quais o material pode ser submetido sem a ocorrência de uma fratura catastrófica do corpo. O choque térmico pode ser prevenido pela alteração das condições externas, de modo tal que as taxas de resfriamento e de aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados. A modificação das características térmicas e/ou mecânicas pode também melhorar a resistência ao choque térmico de um material. Dentre esses parâmetros o coeficiente de expansão térmica é provavelmente o mais facilmente modificado e controlado. [13]

A resistência ao choque térmico de um material cerâmico é proporcional à sua resistência à fratura e à condutividade térmica, além de ser inversamente proporcional ao seu módulo de elasticidade e ao coeficiente de expansão térmica. Na prática existem duas abordagens principais no projeto e seleção de materiais para resistirem ao choque térmico: (1) Evitar o início ou nucleação de uma trinca gerada a partir de um tensionamento térmico e (2) Evitar ou dificultar a propagação desta trinca. [14]

#### **3.5.1 Resistência à nucleação de fraturas térmicas**

A temperatura máxima de resfriamento que um material cerâmico pode suportar sem iniciar uma fratura sob diferentes condições de transferência de calor está ilustrada na Figura 8 abaixo. Estes dados foram calculados para condições típicas de sinterização, com aproximadamente 5% de porosidade. [14]

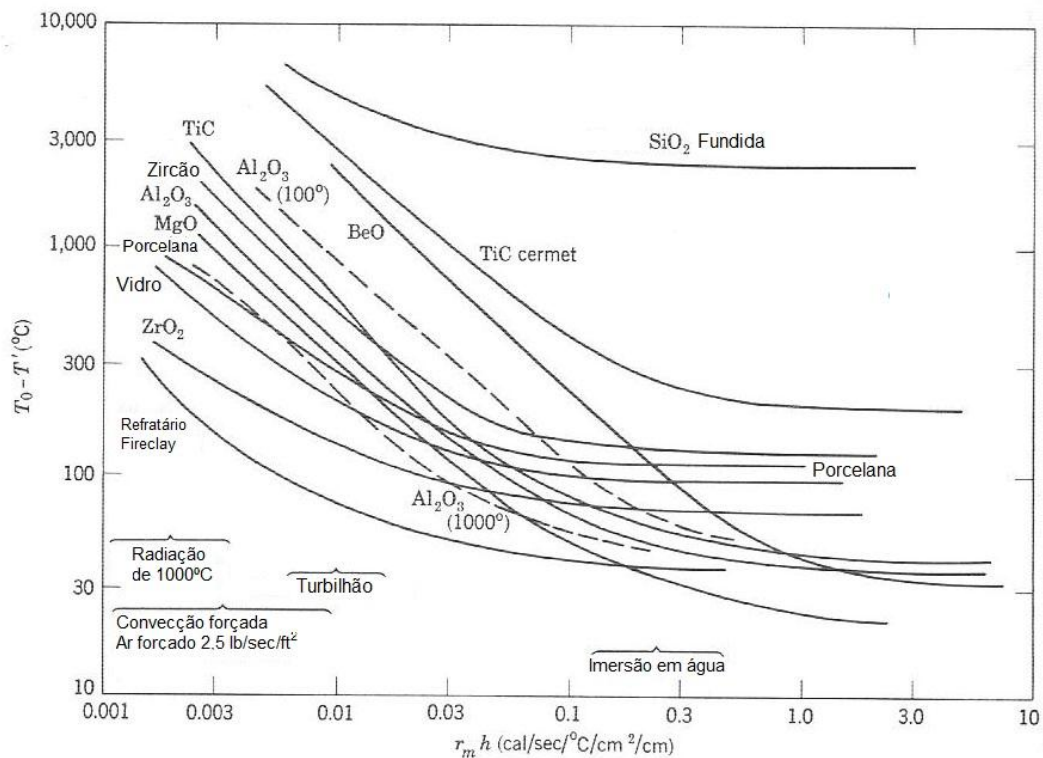


Figura 8 - Variação na temperatura de imersão crítica para diferentes materiais em função do fluxo de calor, assumindo que a falha ocorre quando a tensão térmica atinge a tensão de fratura. As curvas foram calculadas para as propriedades dos materiais a 400°C. [14]

A abordagem de evitar a nucleação de trincas é mais comum no projeto de vidros, porcelanas e cerâmicas eletrônicas. Neste caso a escolha do material deve favorecer materiais com alta resistência mecânica e condutividade térmica e baixos valores de módulo elástico e coeficiente de expansão térmica. O parâmetro  $R'$  define a resistência do material à nucleação de uma trinca por choque térmico, conforme abaixo. [14]

$$R' = \frac{\sigma_f \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha}$$

Onde:

- $\sigma_f$  = Tensão de fratura
- $\alpha$  = Coeficiente de expansão linear
- $\nu$  = Módulo de *Poisson*
- $E$  = Módulo elástico

### **3.5.2 Resistência à propagação de trincas**

A segunda abordagem, comumente aplicada no projeto de tijolos refratários, esta baseada em evitar a propagação de uma falha catastrófica. Nesta abordagem o objetivo é a diminuição da energia elástica disponível para propagar a trinca e a minimização da distância percorrida pela trinca. As propriedades ideais nesse caso são um alto módulo elástico e energia da superfície de fratura e baixos valores de resistência. O parâmetro  $R'''$  representa a resistência do material a propagar uma trinca catastrófica e é definido pela equação abaixo. [14]

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

Onde:             $\sigma_f$  = Tensão de fratura  
                       $\nu$  = Módulo de *Poisson*  
                       $E$  = Módulo elástico

Estas exigências de módulo elástico e resistência são o oposto do necessário para evitar a formação das trincas, ou seja, a seleção de materiais para evitar o surgimento de trincas implica no aumento do dano resultante da trinca caso ela ocorra. Porém caso isto possa ser tolerado é possível melhorar a resistência à propagação de uma falha catastrófica através da introdução de defeitos ou heterogeneidades na microestrutura do material de modo a funcionarem como concentradores de tensão. Assim a fratura irá ocorrer apenas localmente evitando uma falha catastrófica. [14]

### **3.5.3 Mecanismos de tenacificação.**

O aumento da tenacidade à fratura é possivelmente a propriedade com maior impacto no aprimoramento e ampliação do campo de aplicações dos materiais cerâmicos. A equação fundamental de mecânica da fratura, citada abaixo, mostra que para aumentar a resistência à fratura do material,  $\sigma_f$ , é preciso haver uma combinação de aumento da tenacidade,  $K_{IC}$ , e redução do tamanho,  $c$ , da maior trinca pré-existente no material ou alteração na forma da trinca que é definida pelo fator geométrico da trinca  $Y$ . [12]

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y \cdot c^{0.5}}$$

Para produção de peças resistentes à fratura, o controle do processamento e síntese da matéria-prima, visando a produção de pós com granulometrias refinadas bem como do processo de conformação, sinterização e acabamento do produto final devem ser focados na redução do tamanho máximo da trinca. Contudo na prática existem limites quanto à produção de cerâmicas com tamanhos mínimos de trincas. Além do que uma cerâmica mesmo com um tamanho mínimo de trinca pré-existente, se for solicitada por uma tensão próxima à sua tensão máxima de fratura estará sujeita a sofrer uma falha catastrófica quando, por exemplo, sofrer um impacto com um material de maior dureza. Por isto o projeto de microestruturas capazes de melhorar a tenacidade à fratura se tornou um dos principais objetivos na pesquisa de cerâmicas estruturais. [12]

O comportamento de trincas reais nas cerâmicas com microestrutura complexa é de difícil modelagem matemática. Apesar de existirem diversas teorias para o efeito de cada mecanismo de tenacificação na propagação de trincas não existe uma teoria única capaz de englobar todos os mecanismos de tenacificação. Contudo existe um aparente consenso na literatura sobre os aspectos qualitativos dos principais mecanismos de tenacificação em cerâmicas policristalinas e a divisão destes mecanismos em três categorias: (1) Deflexão de trincas e Ramificação de trincas, (2) Proteção por contato (causada pela união de trincas, ou grãos quebrados ou ainda superfícies grosseiras de trinca), (3) Criação de zona de retenção da trinca induzida por tensão (Transformação e microtrincas, e zonas com tensão residual) [12]. A seguir serão apresentados com maior detalhamento dois desses mecanismos, que serão particularmente importantes para a discussão dos resultados obtidos no presente trabalho.

### ***3.5.3.1 Tenacificação por deflexão de trincas***

A deflexão de trincas nas cerâmicas ocorre em regiões com menor resistência à propagação de trincas do que o algum plano cortando o material com ângulos retos. Um caso importante deste mecanismo é o contorno de grão que em geral

possui uma tensão de superfície de fratura da ordem da metade da tensão do grão, ou seja, uma trinca propagando-se por um material policristalino tende a seguir pelo contorno do grão. Contudo a tensão atuante sobre um plano inclinado, próximo à ponta da trinca depende fortemente do ângulo envolvido. Em uma trinca reta que inclina para uma direção perpendicular à direção de propagação da trinca através de um ângulo  $\theta$ , o fator de intensificação da tensão necessária para propagar a trinca é dado por:

$$K(\theta) = K(\theta = 0) \sec^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Já para uma trinca que gira em torno da direção de propagação através de um ângulo  $\varphi$ , o fator de intensificação de tensão dado por:

$$K(\varphi) = K(\varphi = 0) \sec^2(\varphi)$$

Portanto um ângulo qualquer de rotação é mais eficiente do que o mesmo ângulo de inclinação no aumento do fator de intensificação da tensão necessária para deslocar a trinca do seu plano de propagação. Quando considerado apenas o efeito da deflexão de trincas e comparando um material policristalino com um monocristal do mesmo material foi provado que o  $K_{IC}$  do material policristalino é aproximadamente duas vezes maior. [12]

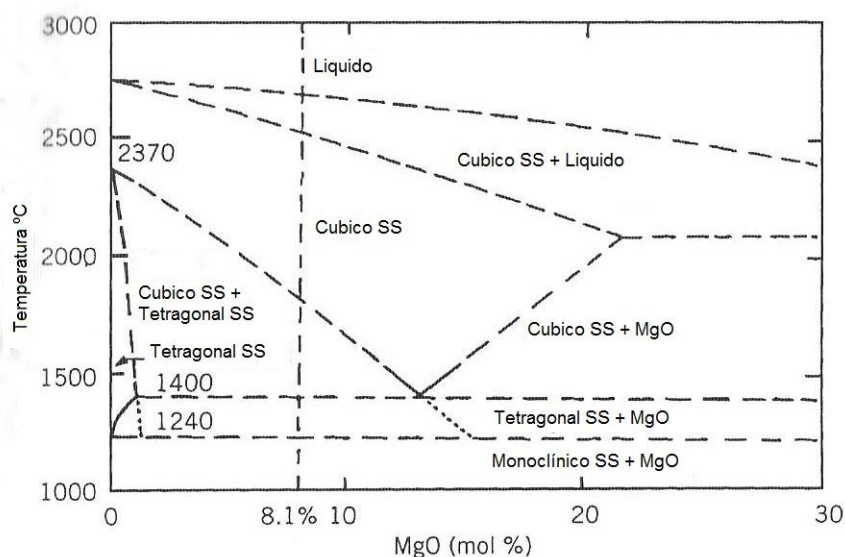
A deflexão de trincas também pode ser causada por partículas de segunda fase. O estudo da morfologia das partículas de segunda fase revelou que o formato de bastões com razão de aspecto próximo a 12 apresentou um melhor resultado no aumento da tenacidade do material. O aumento da fração volumétrica de partículas de segunda fase é eficiente até 20%, a partir deste valor tem pouca contribuição na tenacificação do material. [12]

### ***3.5.3.2 Tenacificação por transformação de fase***

Cerâmicas tenacificadas por transformação de fase constituem a maior família de cerâmicas tenazes e tolerantes a falhas, que permitem que estas tão desejadas

propriedades em materiais cerâmicos possam ser combinadas com alta resistência mecânica. No entanto em termos práticos apenas a zircônia vem sendo utilizada como fase metaestável na tenacificação por transformação de fase. [14]

A transformação de fase da zircônia da forma tetragonal para monoclinica, que ocorre com o resfriamento do material, é do tipo martensítica e está associada a uma expansão volumétrica de 3 - 5 %, suficiente para exceder a resistência do material e resultar na fratura do mesmo. Em consequência, a fabricação de componentes de zircônia pura não é possível pela falha espontânea após o resfriamento. No entanto, a adição de óxidos estabilizadores permite manter a forma tetragonal na temperatura ambiente, conforme ilustrado pela Figura 9. Os óxidos comumente utilizados na estabilização parcial da zircônia são: cálcia (CaO), magnésia (MgO), ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e céria (CeO<sub>2</sub>). [4]



**Figura 9 - Diagrama de fase do sistema zircônia e magnésia. [14]**

A tenacificação por transformação de fase, ilustrada na figura 10, é uma consequência da transformação de partículas tetragonais, que se encontram em situação metaestável na fase tetragonal, para a fase monoclinica estável. Esta transformação é ativada pelo campo de tensões em frente a uma trinca que se propaga. Acompanhando esta transformação, há um aumento no volume da partícula e o resultado é que são estabelecidas tensões compressivas sobre as superfícies da trinca nas regiões próximas à sua extremidade, as quais tendem a estrangular e a fechar a trinca, obstruindo, dessa forma, o seu crescimento. E

também ocorre uma significativa dissipação de energia da trinca através da geração de microtrincas. [13]

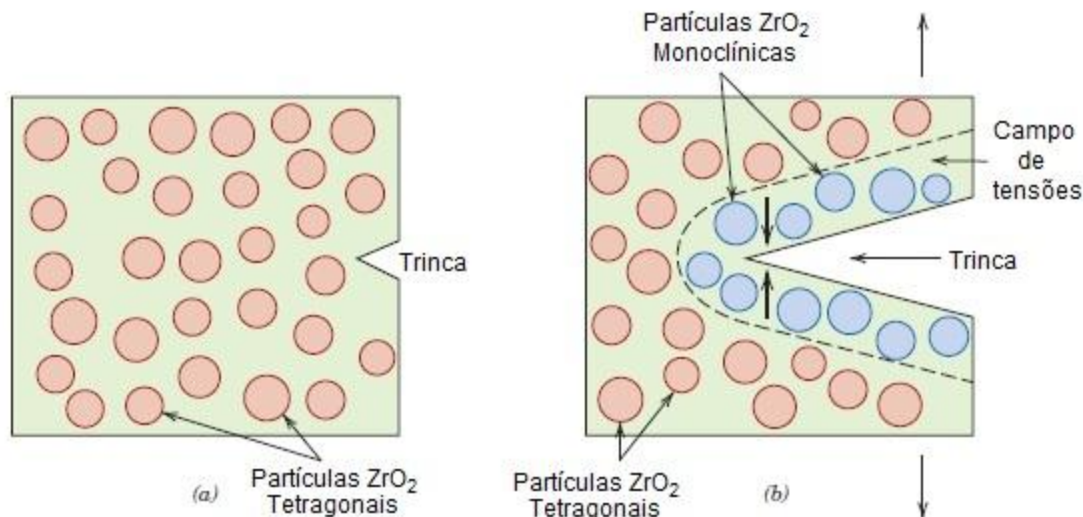


Figura 10 - Mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase. [13]

## 3.6 Métodos experimentais de análise e caracterização

### 3.6.1 Granulometria a Laser

Para se obter uma medida granulométrica com precisão é essencial à obtenção de uma amostra representativa e também garantir a preservação das características do pó ao longo de sua manipulação e análise. A escolha da técnica de análise deve levar em consideração a largura da distribuição de interesse, a necessidade e/ou possibilidade da preparação da amostra e a compatibilidade da amostra com o fluido de medida utilizado pelo instrumento. Para isto é importante entender os princípios envolvidos na técnica instrumental e também os fatores que podem afetar a interpretação dos dados. [10]

A difração a laser consiste em atingir as partículas em solução aquosa com um laser de comprimento de onda inferior ao diâmetro das partículas. Neste caso a intensidade da luz difratada é proporcional ao tamanho da partícula e os ângulos de difração variam de forma inversamente proporcional ao tamanho da partícula, conforme ilustrado na Figura 11. [10]



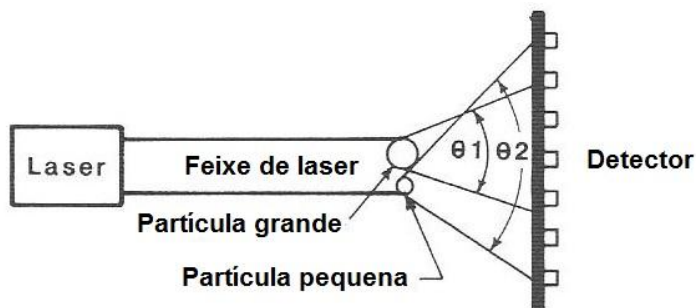


Figura 11 - Partículas maiores que o comprimento de onda de um feixe de luz colimado produzindo difração frontal Fraunhofer. [10]

Dentre as vantagens dos instrumentos de granulometria a laser estão a sua precisão, rapidez de análises, facilidade de operação e manutenção.

### 3.6.2 Difração de Raios X

O método de caracterização por difração de raios X permite o estudo de fases do material através da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina associada. Esta técnica se baseia na interação de raios X com os elétrons dos átomos do material resultando no espalhamento elástico dessa radiação. Como consequência ocorre o fenômeno de interferência entre estes raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva). No caso de materiais cristalinos, a interferência construtiva ocorrerá apenas para ângulos de espalhamento ( $2\theta$ ) bem definidos, que podem ser correlacionados com as distâncias interplanares ( $d$ ) das diferentes famílias de planos cristalinos pela conhecida relação de Bragg, na Figura 12 está ilustrado um exemplo de um padrão de difração de uma amostra policristalina de ferrita. [13]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) - \text{Lei de Bragg}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. [13]

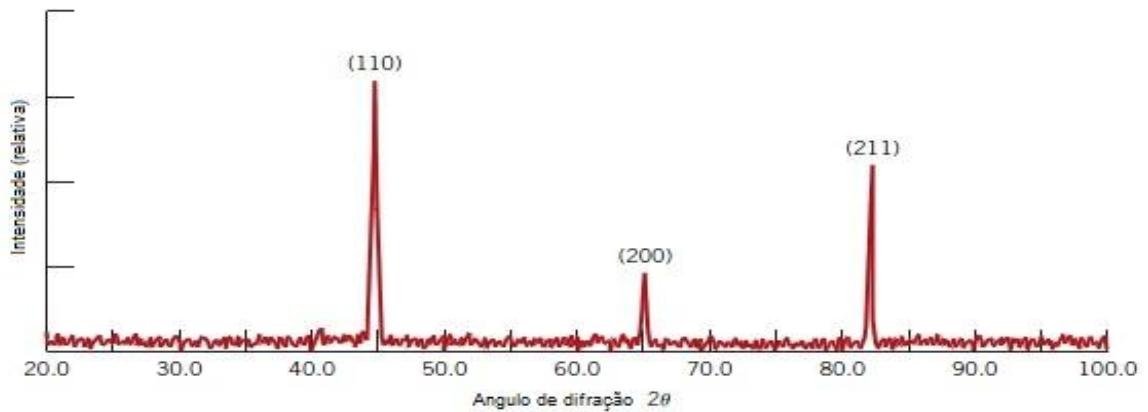


Figura 12 - Exemplo de um padrão de difração para uma amostra policristalina de ferrita. [13]

### 3.6.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman está baseada no efeito Raman que é o espalhamento inelástico de luz pela matéria. De acordo com a teoria clássica, isto ocorre toda vez que uma onda eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um determinado material. A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à da radiação incidente (espalhamento Rayleigh ou elástico) ou frequências acima ou abaixo (espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 13) [15].

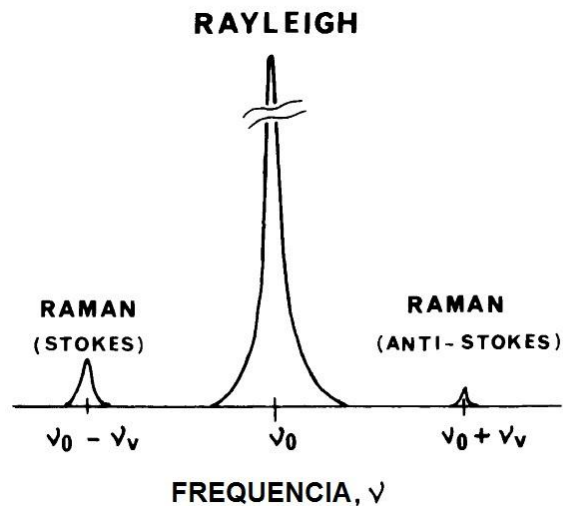


Figura 13 - Espalhamento Raman e Rayleigh para uma frequência de excitação  $\nu_0$ . [15]

As diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às energias dos diferentes modos vibracionais de cada material,

trazendo, portanto uma informação de natureza similar à espectroscopia de infravermelho. As emissões Raman por um determinado material podem ser excitadas por radiação monocromática nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho [15].

#### ***3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura***

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações microestruturais de amostras diversas. O funcionamento baseia-se no mapeamento da superfície da amostra por um feixe de elétrons fino e de alta energia. Quando esse feixe atinge a amostra, parte dele é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem de elétrons retroespalhados (ERE). A interação também faz que a amostra emita elétrons que são usados para produzir uma imagem de elétrons secundários (ES). Esta técnica permite ampliações que variam de 10 e mais de 50.000 magnificações. Com o auxílio de um espectrômetro do tipo EDS também é possível analisar a emissão de raios X característicos, que nos fornece a composição química de elementos de uma dada região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente. [13]

#### ***3.6.5 Ensaio de choque térmico***

O método de ensaio de choque térmico de cerâmicas avançadas tem como objetivo identificar a habilidade do material de resistir a mudanças bruscas de temperatura. A resistência ao choque térmico de um corpo de prova é medida através da determinação da diminuição de sua resistência mecânica após diferentes solicitações térmicas. [1]

O teste consiste em preparar uma série de corpos de prova sinterizados retangulares ou cilíndricos com dimensões equivalentes e com bom acabamento superficial. Estes corpos de prova são organizados em grupos que são submetidos a diferentes situações de resfriamento brusco e por fim têm sua resistência mecânica medida pelo ensaio de flexão. [1]

### 3.6.6 Ensaio de flexão

A tensão de ruptura é determinada através de um ensaio de flexão transversal, onde um corpo de prova na forma de uma barra, com seção reta ou retangular é flexionado até a sua fratura, utilizando uma técnica de carregamento em três ou quatro pontos, conforme Figura 14.

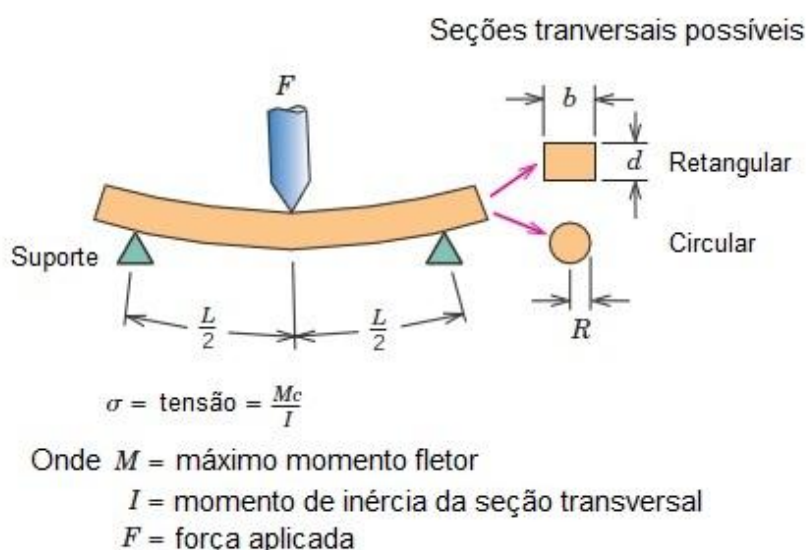


Figura 14 - Configuração de carregamento em três pontos para medição de tensão-deformação e flexão para materiais cerâmicos, incluindo equações algébricas para corpos de prova retangulares e cilíndricos. [13]

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização e beneficiamento dos pós cerâmicos

A caracterização dos pós foi realizada a partir da análise granulométrica a úmido com *analisador de tamanho de partículas 1180*, da marca CILAS. Demais informações como composição química, fases e morfologia do pó foram retiradas da ficha técnica fornecida pelo fabricante.

Os pós de mulita e mulita-zircônia foram moídos em moinho de bolas de paredes e bolas de alumina (Figura 15) até apresentarem um D90 inferior a 10  $\mu\text{m}$ .



Figura 15 - Foto do moinho e bolas de alumina utilizadas na moagem dos pós de mulita e de mulita-zircônia.

#### 4.1.1 Alumina

O pó de alumina utilizado foi fornecido pela *Almatis* sob a especificação de *CT3000-SG*. Segundo o fabricante este é um pó de elevadíssima pureza e de granulometria submicrométrica com D90 em torno de 2,0  $\mu\text{m}$  e D50 em torno de 0,5  $\mu\text{m}$ . A composição química do pó é mostrada na Tabela 2, conforme laudo fornecido pelo fabricante.

Tabela 2 - Análise química do pó de alumina, expressa em termos de óxidos fundamentais dos elementos presentes.

Componentes	Quantidade (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,8
$\text{Na}_2\text{O}$	0,07
$\text{MgO}$	0,05
$\text{SiO}_2$	0,03
$\text{CaO}$	0,02
$\text{B}_2\text{O}_3$	<0,005

#### 4.1.2 Zircão

O pó de zircão utilizado foi fornecido pela *Endeka Ceramics Ltd* sob a especificação de *Zircozir 5*. Segundo o fabricante este é um pó de silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) de elevada pureza e de granulometria refinada não maior que 5  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio 1,5  $\mu\text{m}$ . A composição química do pó é mostrada na Tabela 3, conforme laudo fornecido pelo fabricante.

**Tabela 3 - Análise química do pó *Zircozir 5*, expressa em termos de óxidos fundamentais dos elementos presentes.**

<i>Componentes</i>	<i>Quantidade (%)</i>
ZrO <sub>2</sub>	34,7
SiO <sub>2</sub>	62,8
HfO <sub>2</sub>	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,1

#### **4.1.3 *Mulita eletrofundida***

O pó de mulita eletrofundida utilizado foi fornecido pela *Treibacher-Schleifmittel do Brasil* sob especificação de *WFM (White fused mullite)*. A composição química deste pó é mostrada na Tabela 4, conforme laudo fornecido pelo fabricante.

**Tabela 4 – Análise química do pó *WFM*, expressa em termos de óxidos fundamentais dos elementos presentes.**

<i>Componentes</i>	<i>Quantidade (%)</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,63
SiO <sub>2</sub>	24,0
Na <sub>2</sub> O	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07

Segundo o fabricante este é um pó de elevada pureza produzido por eletrofusão em forno de arco voltaico, tipo *Higgins*, a partir dos pós de alumina e quartzo. Como resultado é obtido um pó composto essencialmente de Mulita com residual de alumina e essencialmente livre de fase vítrea. O pó foi fornecido na granulometria de MESH #325F.

#### **4.1.4 *Mulita-Zircônia eletrofundida***

O pó de mulita zircônia utilizado foi fornecido pela *Washington Mills* sob a especificação de *DURAMUL ZR*. A composição química deste pó é mostrada na Tabela 5, conforme laudo fornecido pelo fabricante.

**Tabela 5 – Análise química do pó Duramul ZR, expressa em termos de óxidos fundamentais dos elementos presentes.**

<i>Componentes</i>	<i>Quantidade (%)</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,8
ZrO <sub>2</sub>	36,0
SiO <sub>2</sub>	17,5
Na <sub>2</sub> O	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,2

Segundo o fabricante este é um pó de elevada pureza produzido por eletrofusão em forno de arco voltaico com agitação a partir dos pós de alumina e zircão. Como resultado é obtido um pó composto essencialmente de mulita, com aproximadamente de 36% de zircônia monoclinica e com até 5% de fase amorfa residual. O pó foi fornecido na granulometria de MESH #325F.

## **4.2 Produção de corpos de prova**

Foram utilizados dois tipos de corpos de prova. Os primeiros, na forma de cadinhos, tiveram o objetivo de fornecer informação qualitativa da temperatura e ciclagens térmicas admissíveis para cada material, e possível faixa de trabalho aonde os danos causados pelo choque térmico pudessem ser observados sem a falha catastrófica dos corpos de prova.

Já o segundo grupo, no formato de prismas, foram produzidos com a finalidade de analisar por ensaio de flexão a variação da tensão de ruptura em função das ciclagens térmicas.

### **4.2.1 Cadinhos**

Para fabricação dos moldes de gesso foi utilizado um molde metálico no formato de um cadinho cilíndrico com bico e com 38,5mm de diâmetro e 55,3mm de altura (Figura 16). As peças a verde foram produzidas com uma espessura de parede tal que descontada a retração pós queima de cada material, obtivéssemos uma parede final de aproximadamente 2 mm.

Os corpos de prova no formato de cadinhos (Figura 17) foram produzidos por colagem de barbotina em moldes de gesso conforme parâmetros encontrados na literatura para a alumina [5], zircão [6], mulita [3] e mulita-zircônia [7] e sinterizados a 1600°C por 2 horas.



Figura 16 - Foto do molde de gesso utilizado na fabricação dos cadinhos (esq.) e do molde metálico utilizado na fabricação do molde de gesso (dir.).

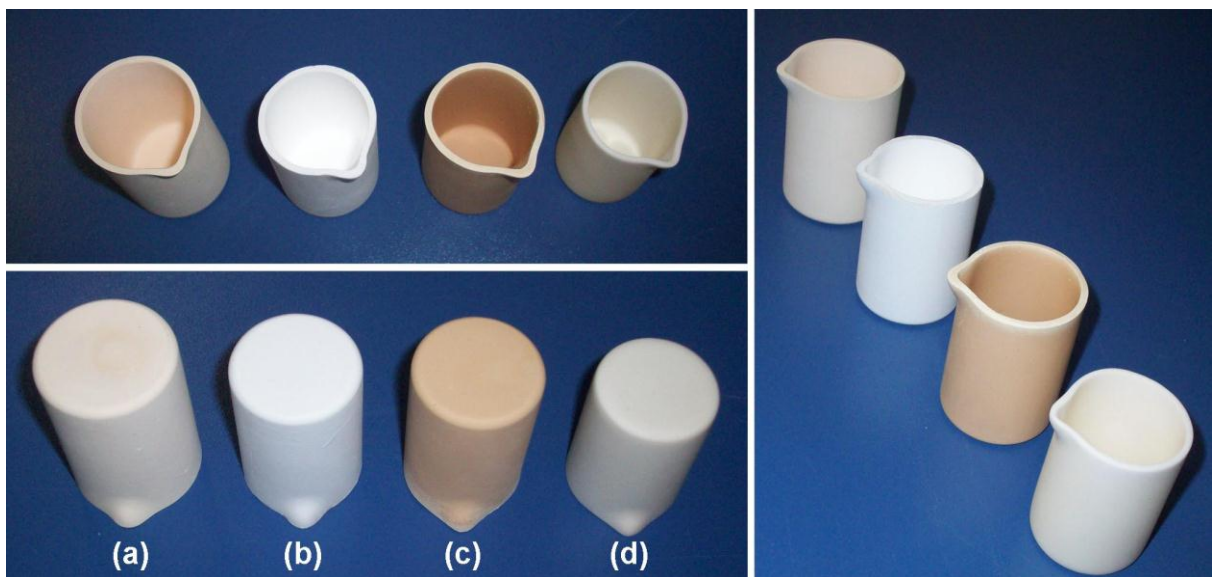


Figura 17 - Foto dos corpos de prova (cadinhos) produzidos com os quatro materiais: (a) mulita-zircônia, (b) mulita, (c) zircão, (d) alumina.

#### 4.2.2 Prismas para ensaio de flexão

Os pós utilizados na produção dos corpos de prova no formato de prismas foram os mesmos utilizados para produção dos cadinhos. Porém, como os prismas foram produzidos por prensagem uniaxial a seco, os pós de partida foram submetidos a um processo de aglomeração e mistura com ligante para melhorar sua fluidez e a resistência mecânica do corpo a verde. Esse processo é detalhado na Figura 18.





Figura 18 – O processo de obtenção do pó de prensagem para um pó cerâmico qualquer consistiu na (a) mistura do pó cerâmico + 3% (em peso de pó) de PVA (previamente diluído em água) + 50% (em peso de pó) de água deionizada, seguida pela (b) moagem (quando necessário) e homogeneização em moinho de bolas. A suspensão foi então (c) vazada em moldes de gesso para remover a água até formar um bloco de pó (peça a verde) para então (d) ser quebrado em pequenas pedras e colocado numa bandeja metálica que foi (e) levada para estufa a 50°C por algumas horas até o pó estar seco o suficiente para ser (f) moído com o graal e pistilo. Por último (g) os grãos secos e moídos foram peneirados em uma peneira MESH #60 e (h) a fração passante foi acondicionada ao abrigo da umidade.

Com o pó de prensagem dos quatro materiais em mãos foram produzidos os corpos de prova no formato de prismas por prensagem uniaxial na prensa do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS (Figura 19 esq.). A matriz metálica utilizada possui 20mm de largura por 80mm de comprimento (Figura 19 dir.).



Figura 19 - Foto da prensa (esq.) e matriz (dir.) utilizada na conformação dos corpos de prova em forma de prismas.

Após conformação, os corpos de prova (Figura 20) foram lixados para remoção das rebarbas e sinterizados seguindo os mesmos parâmetros utilizados para os cadinhos: queima por 2 horas a 1600°C.

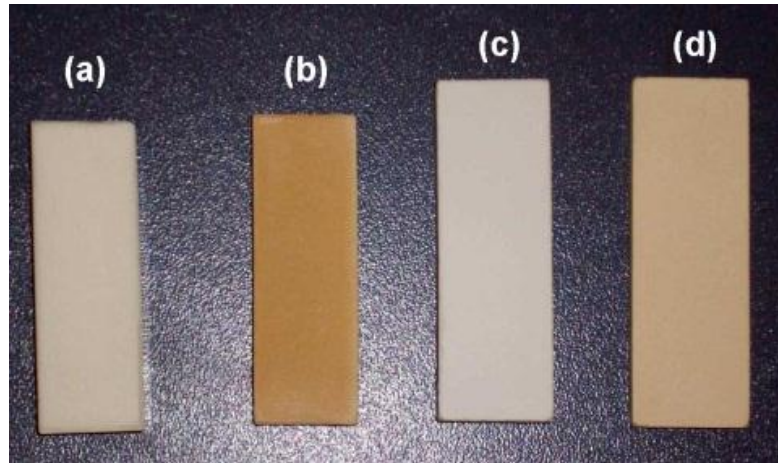


Figura 20 - Foto dos corpos de prova no formato de prismas dos quatro materiais. (a) alumina, (b) zircão, (c) mulita e (d) mulita-zircônia.

### 4.3 Ensaio de choque térmico

O ensaio de choque térmico consistiu em aquecer o corpo de prova a uma dada temperatura em um forno com abertura frontal e temperatura de trabalho de até 1100°C (Figura 21). Para cada ciclo de choque térmico os corpos de prova foram mantidos dentro do forno por 15 minutos para garantir que este estivesse homogeneamente aquecido à temperatura do forno. Em seguida o forno foi aberto e, com o auxílio de uma tenaz, o corpo de prova foi rapidamente retirado de dentro do forno e mergulhado em um balde contendo água à temperatura ambiente. Após cada ciclo o corpo de prova foi inspecionado à procura de trincas.

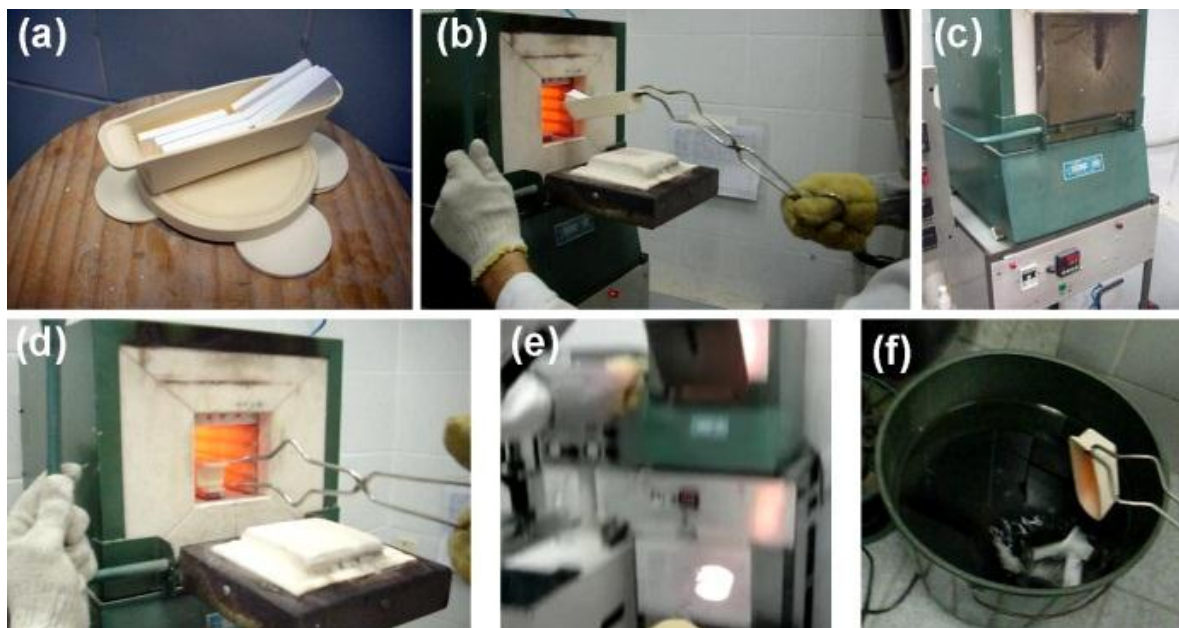


Figura 21 – Sequência do ensaio de choque térmico em corpos de prova no formato de prismas. Primeiramente os corpos de prova foram (a) acondicionados dentro de uma barqueta para facilitar o manuseio para então serem (b) introduzidos dentro do forno previamente aquecido a 800°C e (c) mantidos dentro do forno por 15 minutos para então (d) serem retirados rapidamente, (e) muitas vezes ainda incandescentes, e (f) mergulhados em um balde com água a temperatura ambiente.

#### 4.3.1.1 *Ensaio de choque térmico para os cadinhos*

Para o ensaio dos cadinhos, as temperaturas de choque térmico utilizadas foram 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Para cada corpo de prova foi anotado o ciclo em que surgiu a primeira trinca no cadinho e o ciclo que este veio a falhar catastróficamente.

Com estas informações foi produzida a Tabela 6, que relaciona a quantidade de ciclos de choque térmico a uma dada temperatura, necessários para trincar e para levar à falha catastrófica um cadinho. Por limitação de tempo e como o objetivo era uma informação qualitativa, apenas um cadinho de cada material foi ensaiado para cada temperatura de choque térmico.

#### 4.3.1.2 *Ensaio de choque térmico para os prismas*

Para a análise quantitativa foram utilizados trinta corpos de prova (no formato de prismas) de cada material. Estes 30 foram separados em 3 grupos de 10 sendo um dos grupos submetido a 10 ciclos de choque térmico, outro a 5 ciclos e o último não foi submetido a nenhuma ciclagem térmica. A temperatura de choque térmico deste ensaio foi fixada em 800°C.

Devido à dificuldade de ensaiar tantos corpos de prova e também com o objetivo de melhorar a uniformidade do ensaio foi utilizado um cadinho do tipo *navícula*, capaz de carregar 10 corpos de prova e de fácil introdução e retirada do forno (Figura 22). Sendo assim, todas as amostras pertencentes ao mesmo grupo foram ensaiadas simultaneamente e submetidas a condições uniformes de choque térmico.

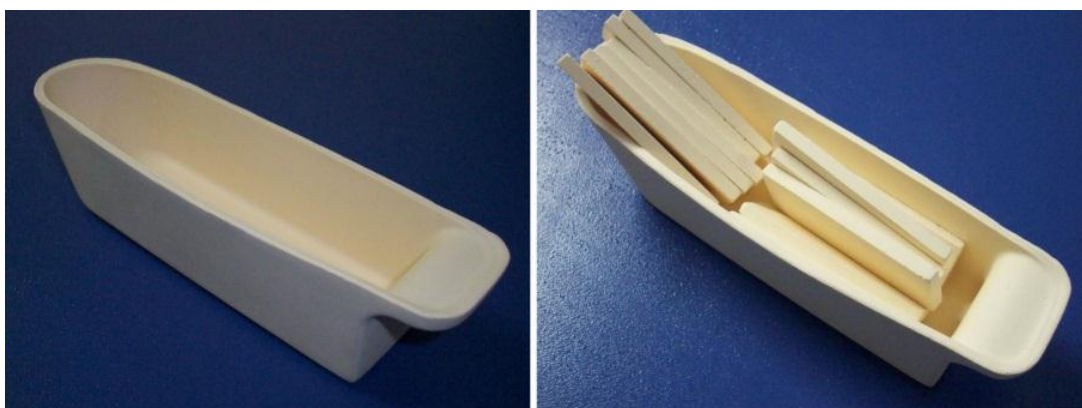


Figura 22 - Foto do aparato (navícula) utilizado no ensaio de choque térmico dos corpos de prova no formato de prismas.

#### 4.4 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão a quatro pontos foi realizado à temperatura ambiente com velocidade de  $0,5^{mm}/_{min}$  em uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu (Figura 23) do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS.

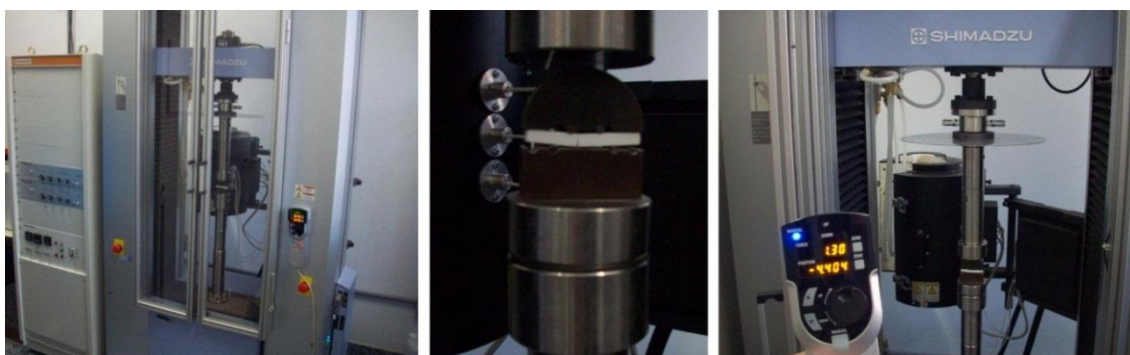


Figura 23 - Foto da máquina universal de ensaios SHIMADZU utilizada para realização do ensaio de flexão.

## 4.5 Análise das fases

Foi realizada a análise das fases por difração de raios X de amostras do pó de partida e de corpos sinterizados em condições ambientes. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. Os dados foram obtidos usando radiação Cu K $\alpha$ , no intervalo de 15 a 70° (2 $\theta$ ), com um passo de varredura de 0,05° e um tempo de aquisição de 1 segundo/passos em porta amostra de vidro.

As fases presentes também foram investigadas por espectroscopia Raman. Este estudo contemplou a análise do espectro Raman do pó de partida, de um corpo de prova sinterizado e da superfície de fratura de choque térmico.

## 4.6 Análise da microestrutura

Com auxílio de uma serra de precisão foram retiradas amostras do corpo de prova de partida (não submetido a choque térmico) e de corpo de prova submetidos a choque térmico. Estas amostras foram embutidas em resina poliéster e polidas com pasta diamantada até apresentarem uma superfície especular. Após desembutidas, as amostras foram submetidas a ataque térmico de 1400°C por 15 minutos.

A análise microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada TM3000 fabricado pela HITACHI e localizado no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da Escola de Engenharia da UFRGS.

As amostras não foram metalizadas, pois segundo o fabricante este equipamento conta com um modo de operação de “redução de carregamento eletrostático”, que permite a observação com alta magnificação de amostras não condutoras com baixa ou até nenhuma perturbação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Beneficiamento da matéria prima

Os pós de alumina e zircão foram utilizados como fornecidos pelo fabricante. Já os pós de mulita eletrofundida e mulita-zircônia eletrofundidos possuíam uma granulometria muito superior aos demais e por isso foram moídos.

#### 5.1.1 Mulita eletrofundida

A análise granulométrica do pó de mulita eletrofundida como recebido revelou uma larga distribuição de tamanhos de partícula quando comparado aos demais pós utilizados (alumina e zircão). A análise revelou, ainda, uma distribuição granulométrica unimodal do pó de partida (Figura 24). Após moagem em moinho de bolas, foi possível obter uma redução de aproximadamente uma ordem de grandeza nos parâmetros medidos. A análise granulométrica do pó após a moagem mostrou que o D90 reduziu de 92,22  $\mu\text{m}$  para 9,70  $\mu\text{m}$  e o D50 reduziu de 37,37  $\mu\text{m}$  para 3,19  $\mu\text{m}$ . Além disso, a distribuição granulométrica do pó passou de unimodal para bimodal e o diâmetro médio do grão, que inicialmente era de 43,41  $\mu\text{m}$ , ficou em 4,25  $\mu\text{m}$ .

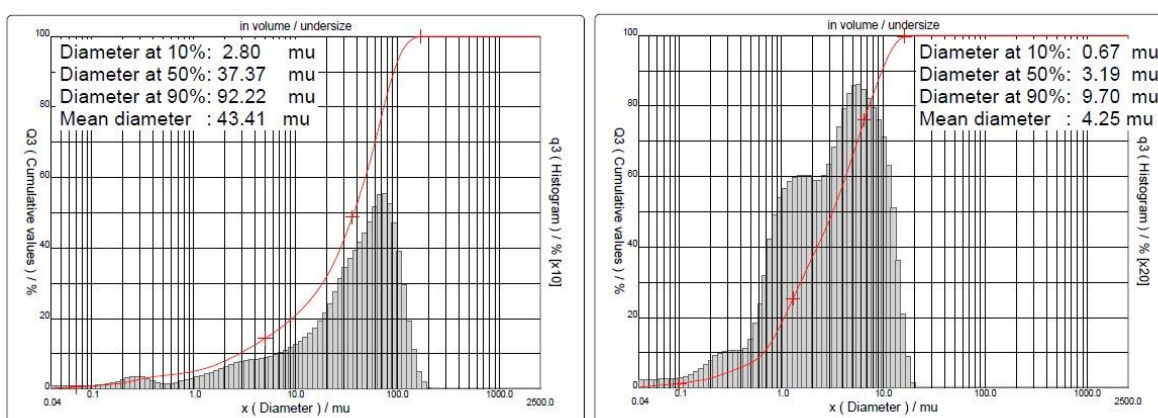
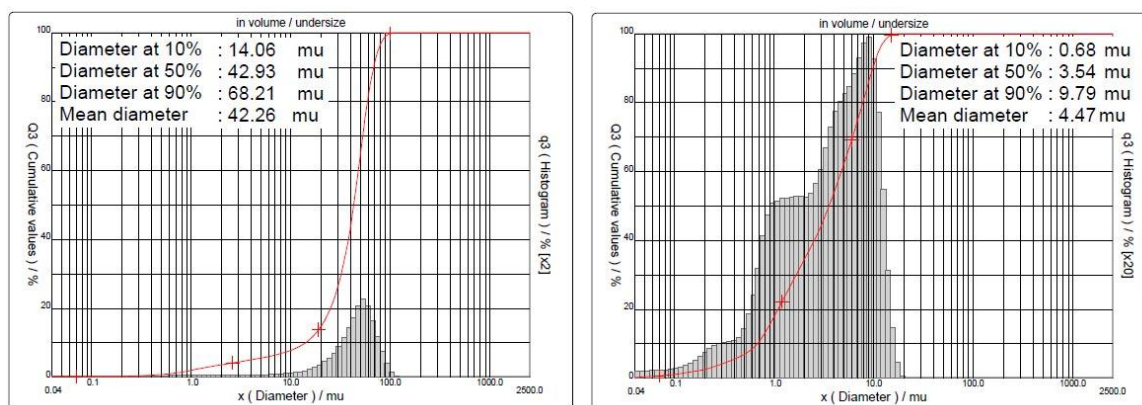


Figura 24 - Análise granulométrica a laser do pó de mulita de partida (esq.) e após moagem (dir.).

### 5.1.2 *Mulita-zircônia eletrofundida*

A análise granulométrica do pó de mulita-zircônia eletrofundido como recebido revelou uma larga distribuição de tamanhos de partículas, muito similar à encontrada no pó de mulita eletrofundida e grosseira quando comparado aos pós de alumina e zircão. A análise revelou, ainda, uma distribuição granulométrica unimodal do pó de partida (Figura 25). Após moagem em moinho de bolas, foi possível obter uma redução de aproximadamente uma ordem de grandeza nos parâmetros medidos. A análise granulométrica do pó após a moagem mostrou que o D90 reduziu de 68,21  $\mu\text{m}$  para 9,79  $\mu\text{m}$  e o D50 reduziu de 42,93  $\mu\text{m}$  para 3,54  $\mu\text{m}$ . Além disso, a distribuição granulométrica do pó passou de unimodal para bimodal e o diâmetro médio do grão, que inicialmente era de 42,26  $\mu\text{m}$ , ficou em 4,47  $\mu\text{m}$ .



**Figura 25 - Análise granulométrica a laser do pó de mulita-zircônia de partida (esq) e após moagem (dir).**

## 5.2 Desempenho frente ao choque térmico dos cadinhos

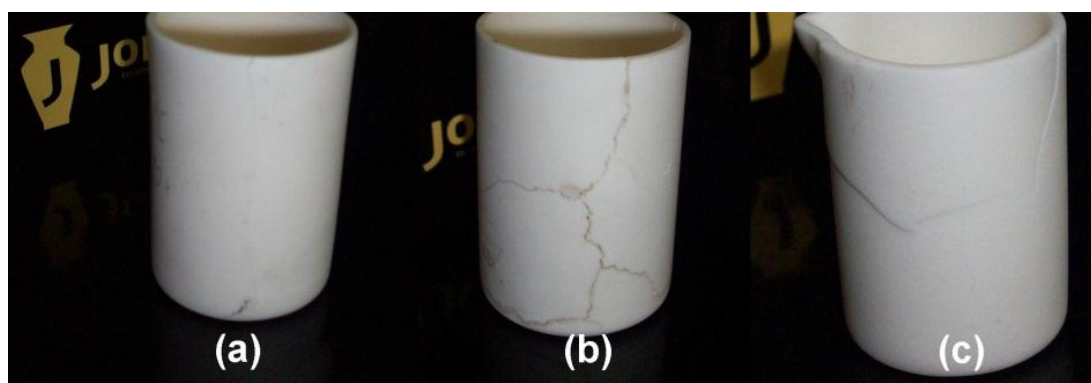
A partir do resultado do ensaio de choque térmico dos cadinhos foi construída a Tabela 6 que relaciona a quantidade de ciclos de choque térmico suportados pelos cadinhos de prova de cada material. Para cada temperatura foi anotado o ciclo em que o corpo de prova apresentou a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo em que este veio a se partir em mais de um pedaço (falha catastrófica).

Os corpos de prova foram submetidos a no máximo 10 ciclos de choque térmico. Caso o corpo de prova não tenha falhado até o décimo ciclo, este foi considerado resistente e foi representado na tabela como “10+”.

**Tabela 6 – Numero de ciclos de choque térmico suportados por corpos de prova no formato de cadinhos produzidos com os materiais estudados. A tabela indica o número de ciclos em que foi identificada a 1ª trinca (visível a olho nu) e no qual ocorreu a falha catastrófica (FALHA C.).**

	200°C		400°C		600°C		800°C		1000°C	
	1º TRINCA	FALHA C.	1º TRINCA	FALHA C.	1º TRINCA	FALHA C.	1º TRINCA	FALHA C.	1º TRINCA	FALHA C.
Alumina	1	10+	1	2	1	1	-	-	-	-
Zircão	2	10+	1	10+	1	6	-	-	-	-
Mulita	-	-	-	-	10+	-	2	10+	2	2
Mulita Zircônia	-	-	-	-	10+	-	2	10+	2	7

A alumina mostrou uma baixa resistência ao choque térmico, mantendo a integridade estrutural do corpo de prova apenas para a temperatura de 200°C. Para a temperatura de choque térmico de 400°C, a alumina apresentou um trincamento severo e generalizado levando o corpo de prova à falha catastrófica no segundo ciclo. Já para a temperatura de 600°C o corpo de prova de alumina se partiu logo no primeiro ciclo (Figura 26).



**Figura 26 - Foto dos cadinhos de alumina trincados após serem submetidos ao ensaio de choque térmico de imersão a (a) 200°C que apresentou apenas um trinca e (b) 400°C e (c) 600°C quando vieram a falhar catastrófica.**

O zircão apresentou o terceiro melhor desempenho resistindo a 10 ciclos de choque térmico nas temperaturas de 200°C e 400°C. Mesmo apresentando trincamento nos primeiros ciclos não ocorreu a falha catastrófica nestas temperaturas. Para o choque térmico a 600°C o zircão mostrou um comportamento razoável, pois apesar de resistir a 6 ciclos de choque térmico o corpo de prova mostrou um trincamento severo e generalizado logo nos primeiros ciclos (Figura 27).



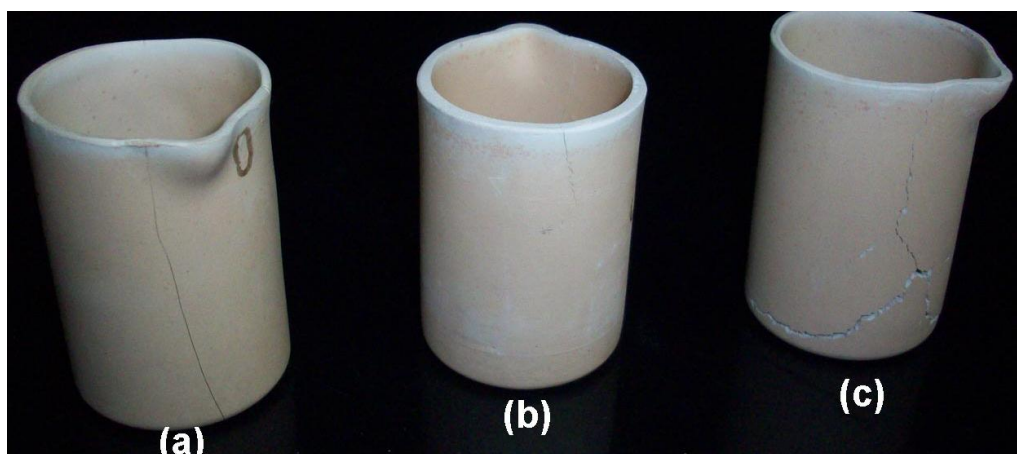


Figura 27 - Foto dos cadinhos de zircão trincados após serem submetidos ao ensaio de choque térmico de imersão a (a) 200°C e (b) 400°C que não vieram a falhar catastróficamente e (c) a 600°C que apresentou falha catastrófica após o sexto ciclo.

A mulita e a mulita-zircônia mostraram um desempenho equivalente até a temperatura de choque térmico de 800°C, mesmo apresentando trincamento prematuro, ambas resistiram aos 10 ciclos e mantiveram sua integridade estrutural (Figuras 28 e 29). O desempenho frente ao choque térmico da mulita-zircônia foi superior ao da mulita apenas para a temperatura de 1000°C, deixando a dúvida se este melhor desempenho foi realmente devido a uma maior resistência ao choque térmico do material ou uma coincidência devido ao pequeno número de corpos de prova ensaiados.

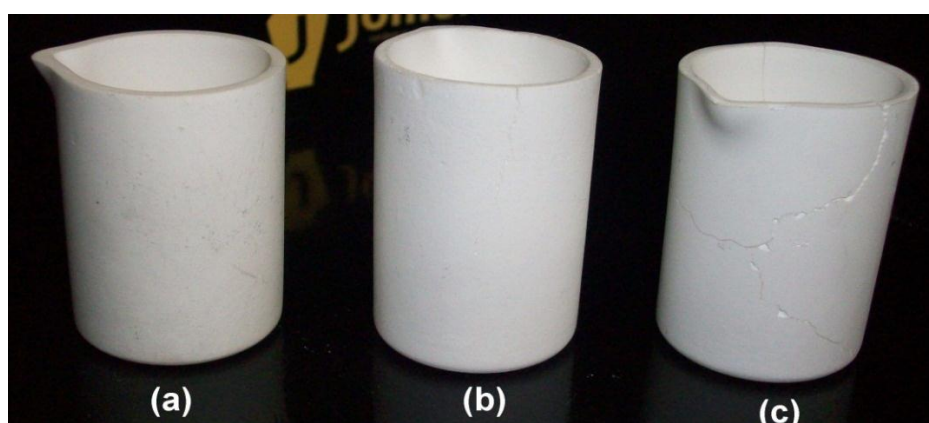


Figura 28 - Foto dos cadinhos de mulita eletrofundida após serem submetidos ao ensaio de choque térmico de imersão a (a) 600°C e não apresentou trincas, (b) a 800°C e apresentou trincas pequenas e (c) a 1000°C que sofreu falha catastrófica.



Figura 29 - Foto do cadinho de mulita-zircônia que não apresentou trincamento após 10 ciclos de choque térmico a 600°C.

Complementarmente, foram ensaiados dois cadinhos que possuíam falhas oriundas do processo de sinterização. Quando estes foram submetidos ao ensaio de choque térmico observou-se que a maioria destas falhas não se propagou e que a falha catastrófica foi devida à propagação de novas trincas (Figura 30).

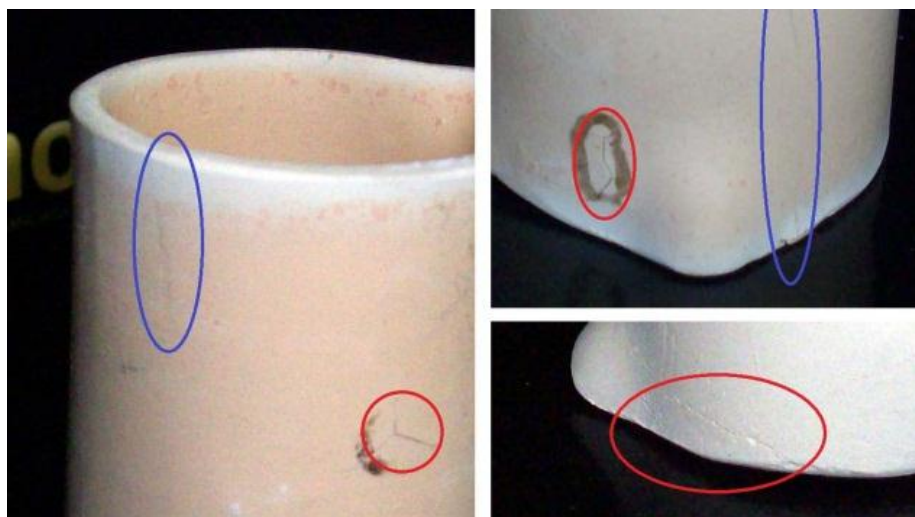


Figura 30 - Foto de cadinhos submetidos ao ensaio de choque térmico. No detalhe em vermelho as falhas pré-existentes que não se propagaram e em azul as trincas oriundas do choque térmico.

### 5.3 Resistência mecânica após as ciclagens térmicas

Os corpos de prova no formato de prismas de alumina e zircão vieram a falhar catastróficamente antes do térmico dos cinco ciclos de choque térmico, não sendo possível submetê-los ao ensaio de flexão (Figura 31).

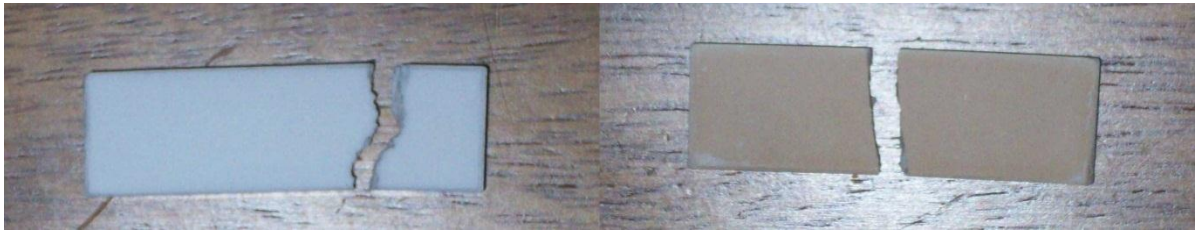


Figura 31 - Foto dos corpos de prova de alumina (esq.) e zircão (dir.) submetidos a choque térmico e que vieram a falhar catastróficamente.

A partir da resposta do ensaio de flexão nos corpos de prova de mulita e de mulita-zircônia, para os grupos que foram submetidos a zero, 5 e 10 ciclos de choque térmico, foi construído o gráfico de  $\sigma_r$  vs *Ciclos de choque térmico* (Figura 32), que relaciona a perda de resistência mecânica em função das ciclagens térmicas.

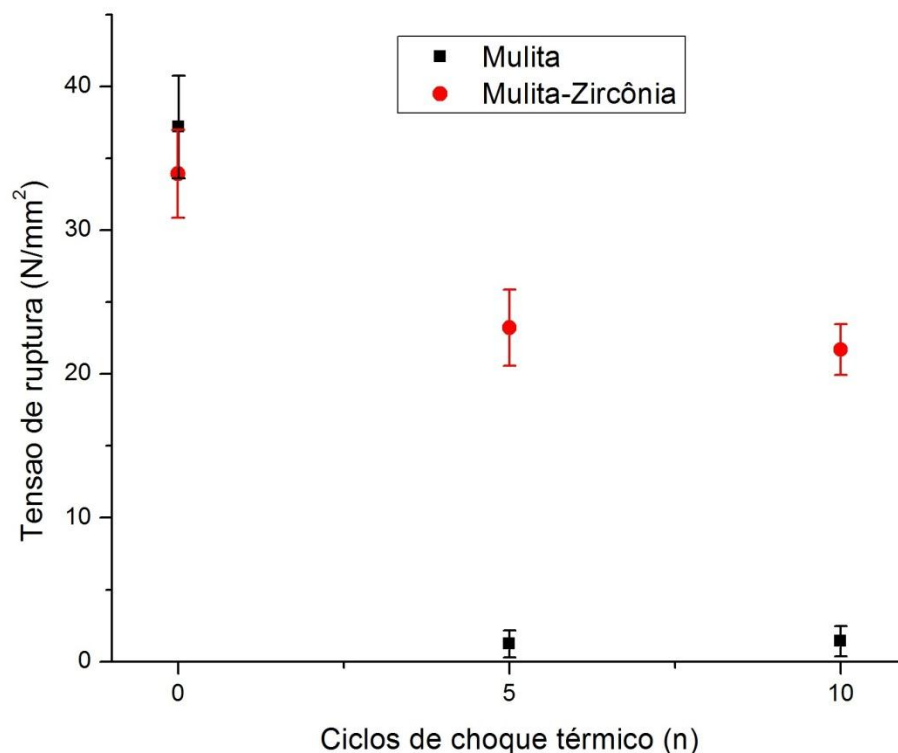


Figura 32 – Gráfico da perda de resistência mecânica de corpos de prova de mulita e de mulita-zircônia em função do número de ciclagens térmicas a 800°C, evidenciando uma melhor manutenção da resistência mecânica dos corpos de prova de mulita-zircônia.

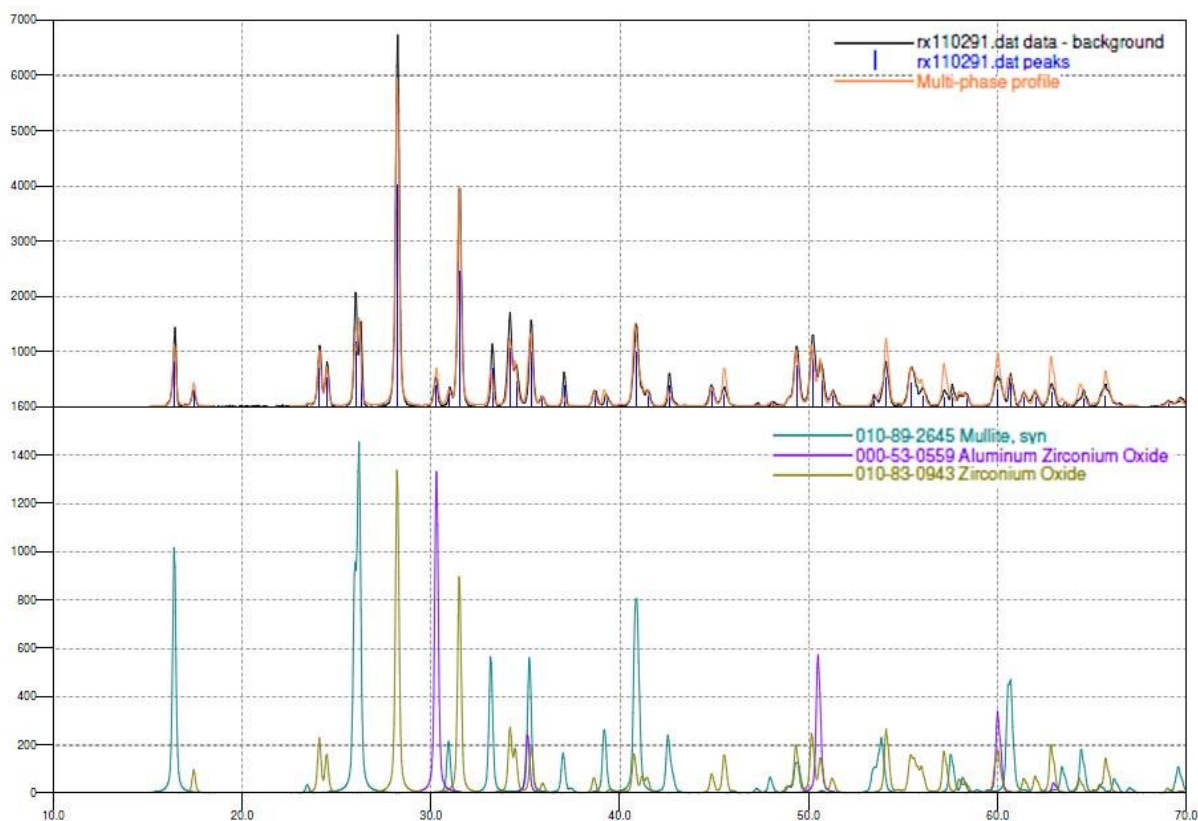
Foi observada uma redução quase vertical da tensão de ruptura dos corpos de prova de mulita, que inicialmente era de  $\sim 37 \text{ N/mm}^2$  e após cinco ciclos chegou a apenas  $\sim 4 \text{ N/mm}^2$  se mantendo estável neste valor. Esta grande fragilização dos corpos de prova de mulita foi confirmada durante o ensaio de choque térmico onde após o terceiro ciclo ocorreu a quebra de um corpo de prova durante sua manipulação. Até o final do décimo ciclo um total de nove corpos de prova foram danificados e tiveram que ser descartados prejudicando a estatística do ensaio.

O mesmo não foi observado com os corpos de prova de mulita-zircônia que resistiram a todos os ciclos de choque térmico sem ocorrer nenhuma quebra ou trinca. A tensão de ruptura de partida foi de  $\sim 34 \text{ N/mm}^2$  e após cinco ciclos chegou a  $\sim 24 \text{ N/mm}^2$  aonde atingiu uma relativa estabilidade e mesmo após o décimo ciclo caiu para  $\sim 21 \text{ N/mm}^2$ . Este valor representa uma diminuição de 36% da resistência mecânica de partida após 10 ciclos de choque térmico, pela imersão em água a temperatura ambiente, de corpos aquecidos a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

## **5.4 Investigação do composto de mulita e zircônia**

### ***5.4.1 Análise das fases por DRX***

A análise de DRX de um corpo de prova de mulita-zircônia sinterizado a  $1600^\circ\text{C}$  por 2 horas revelou a presença de mulita e zircônia monoclinica como fases majoritárias, além de, uma terceira fase em menor proporção, que foi identificada como *óxido de zircônio e alumínio* ou *zircônia dopada com alumina* (Figura 33).



**Figura 33 - Análise por difração de raios x de um corpo de prova de mulita-zircônia sinterizado (superior) e padrão de difração das fases presentes na amostra (inferior) [16]**

Esta fase de óxido de zircônio dopado com alumínio possui uma estequiometria do tipo  $Zr_{1-x}Al_xO_{(2-x/2)}$ , onde o alumínio ocupa sítios do  $Zr^{+4}$  na estrutura cristalina da fase de alta temperatura da  $ZrO_2$ , tetragonal ou cúbica, e devido a sua valência “+3” cria vacâncias de  $O^{-2}$  tornando assim estas fases estáveis à temperatura ambiente [17]. A quantidade necessária de átomos de  $Zr^{+4}$  substituídos por átomos de  $Al^{+3}$  pode variar de conforme o tratamento térmico que a amostra for submetida sendo a solubilidade máxima de alumina na zircônia tetragonal de 28,6% [17].

A análise do padrão de DRX do pó de partida revelou que a fase de alta temperatura da zircônia foi retida após o tratamento térmico que os corpos de prova foram submetidos. Alterações no tempo e na temperatura de patamar não levaram a nenhuma alteração significativa na fração da fase de alta temperatura formada (Figura 34).

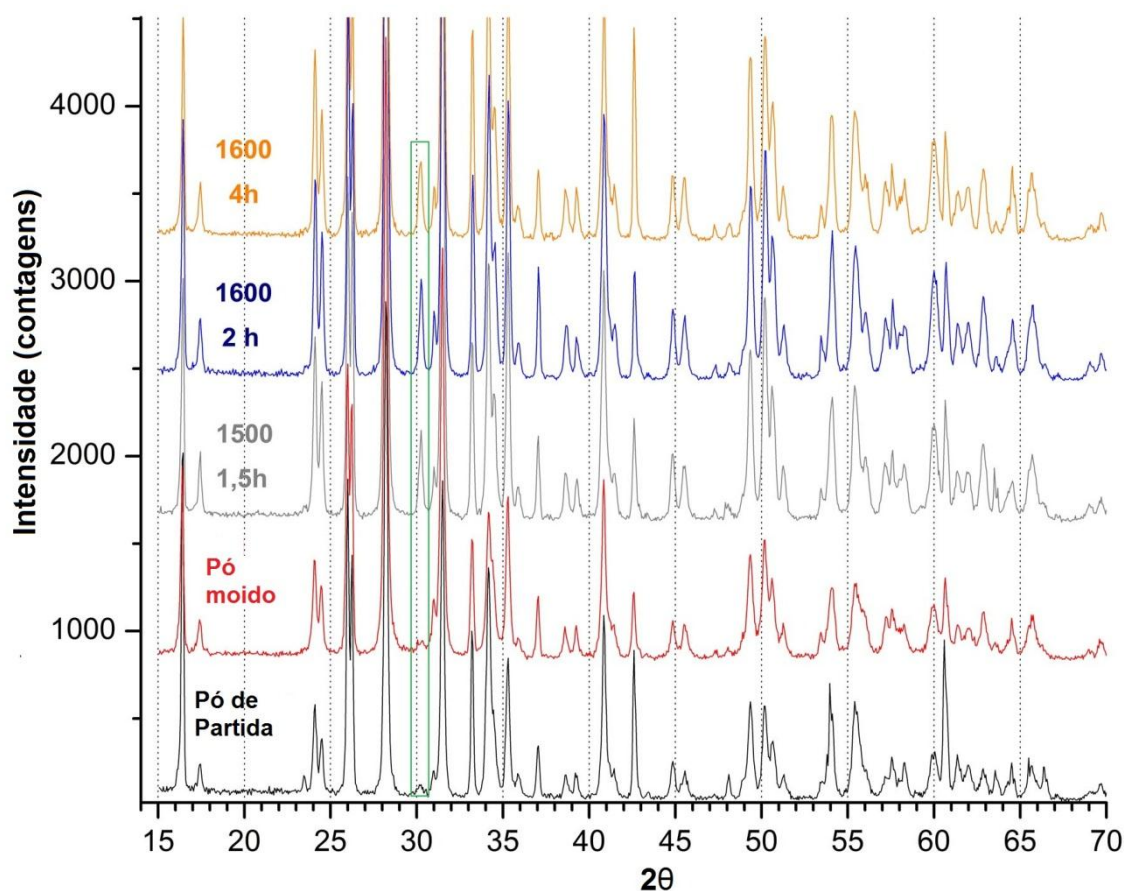


Figura 34 - Padrão de difração do pó de partida (preto), do pó moído (vermelho), de um corpo sinterizado a 1500°C (cinza), de um corpo sinterizado a 1600°C por 2 horas (azul), e de um corpo sinterizado a 1600°C por 4 horas (amarelo). Em evidência encontra-se o pico da fase de alta temperatura da zircônia que foi retido após a sinterização sendo sua intensidade relativa não significativamente afetada pelos diferentes tratamentos térmicos.

A tenacificação por transformação de fase da zircônia é o mecanismo de resistência ao choque térmico proposto por alguns autores para o sistema mulita-zircônia [18, 19]. Este mecanismo de tenacificação, quando ativado, resulta em uma diminuição da fração da fase de alta temperatura (zircônia tetragonal ou cúbica) e proporcional aumento da fração de zircônia monoclinica. Na tentativa de observar este consumo da fase de alta temperatura, foi comparado o padrão de difração de um corpo de prova de mulita-zircônia sinterizado de partida com o padrão de difração deste mesmo corpo de prova após 10 ciclos de choque térmico. A partir desta comparação não foi possível observar qualquer mudança significativa na intensidade do pico referente à fase de alta temperatura da zircônia (Figura 35).

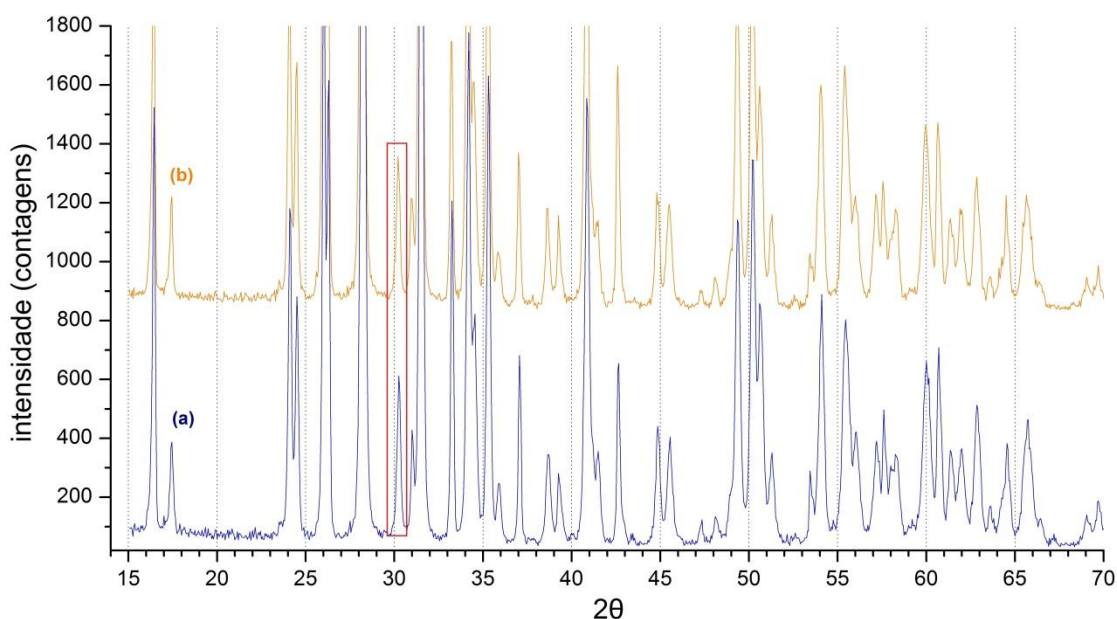


Figura 35 - Padrão de difração de um corpo de prova antes (a) e após (b) ser submetido a 10 ciclos de choque térmico evidenciando a manutenção da intensidade do pico referente a fase de alta temperatura da zircônia.

#### 5.4.2 Análise das fases por espectroscopia Raman

O espectro RAMAN tanto da fase *t*-ZrO<sub>2</sub> quanto da *m*-ZrO<sub>2</sub> apresentam dois picos característicos em 472 cm<sup>-1</sup> e 633 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo que para o espectro da fase monoclinica o pico em 472 cm<sup>-1</sup> é mais intenso, e conforme é aumentada a proporção de fase tetragonal deve ser observado um aumento da intensidade do pico em 633 cm<sup>-1</sup> e respectiva diminuição do pico em 472 cm<sup>-1</sup> [21].

Apesar de ter sido observada por DRX a estabilização de uma pequena fração de fase de alta temperatura da zircônia a comparação do espectro RAMAN do pó de partida com o de uma peça sinterizada não mostrou qualquer variação significativa na intensidade dos picos em 633 cm<sup>-1</sup> e 472 cm<sup>-1</sup> (Figura 36). A análise da superfície de fratura de choque térmico também resultou em um espectro similar, indicando que não ocorreu qualquer transformação de fase significativa.

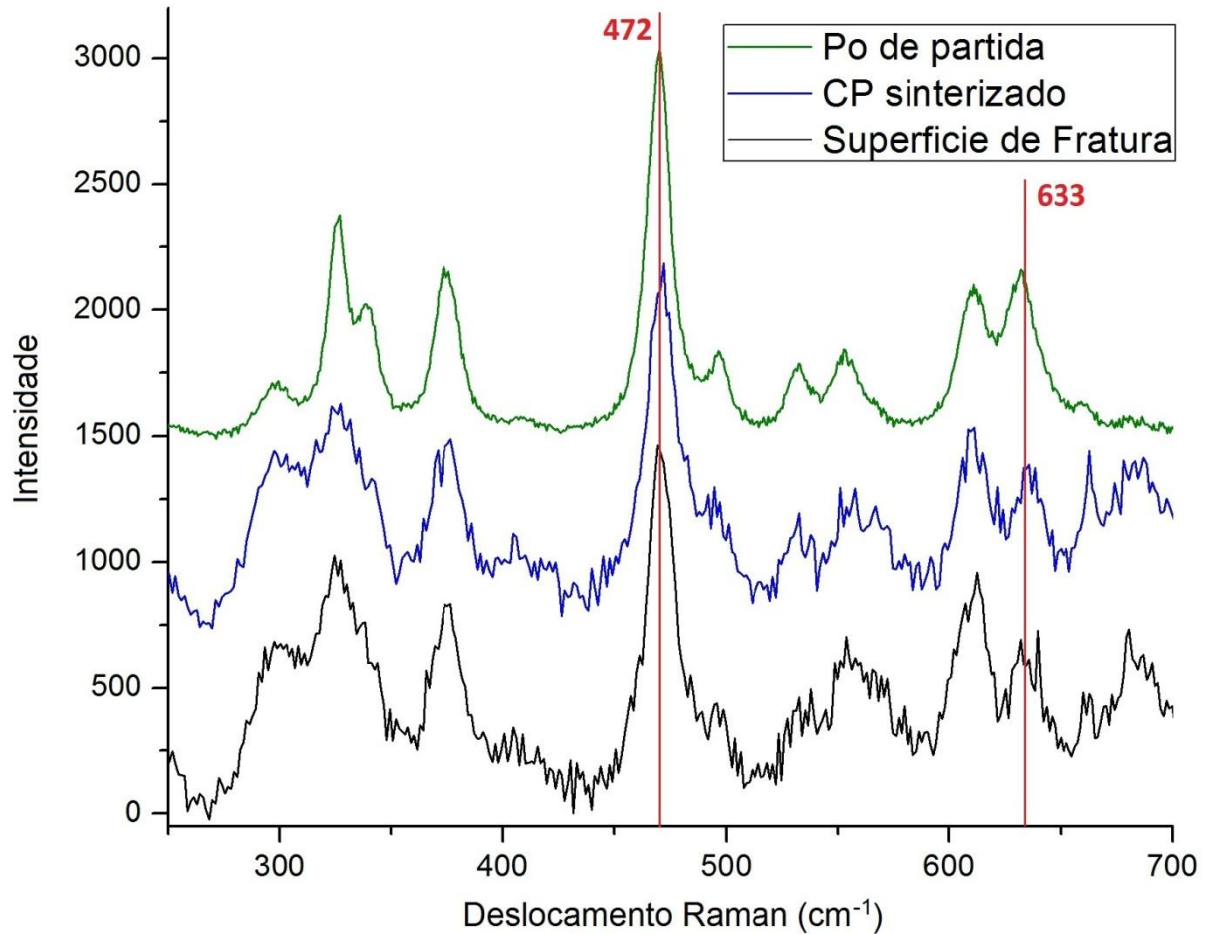
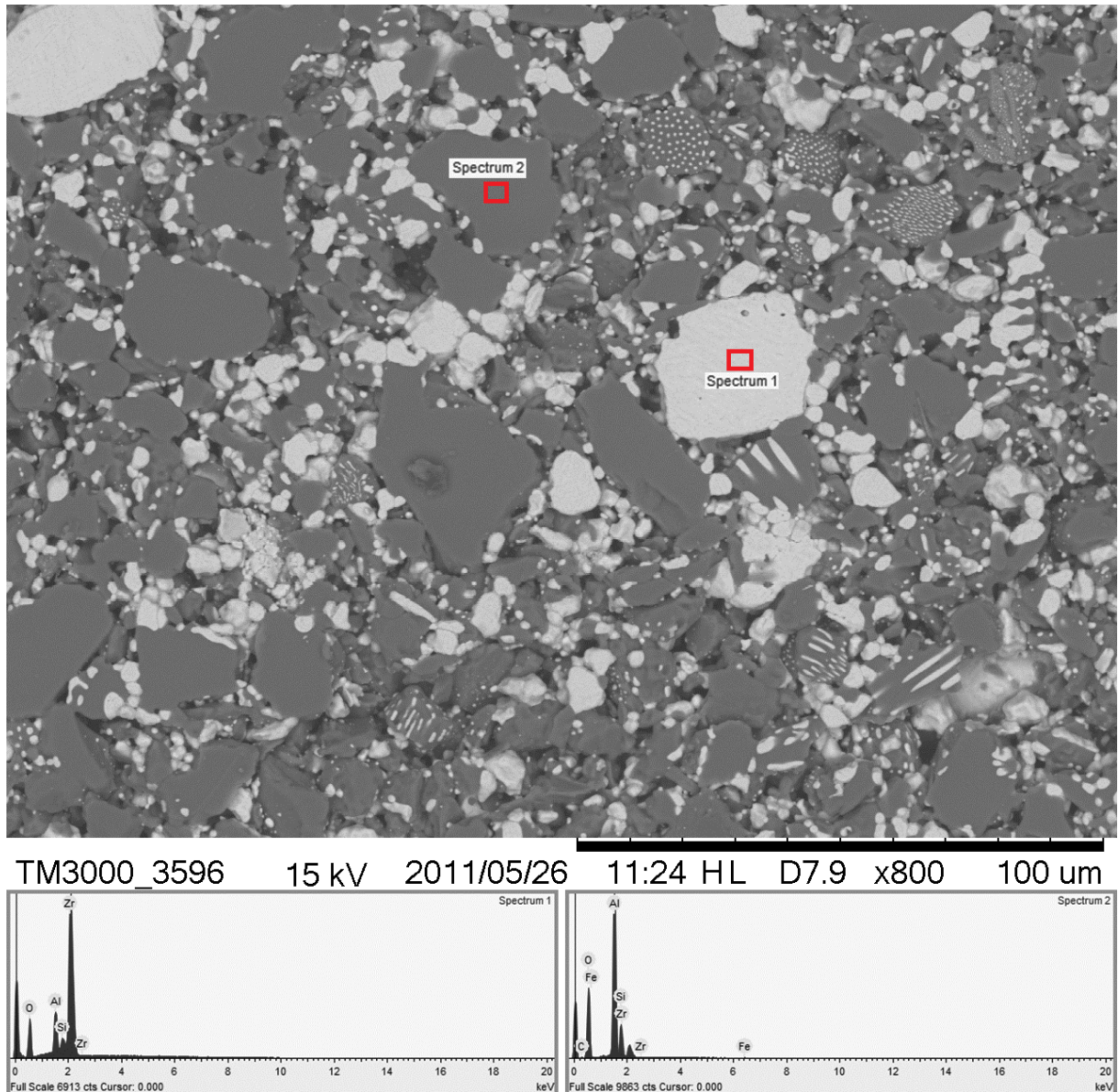


Figura 36 - Comparação do espectro RAMAN do pó de partida (verde), corpo de prova sinterizado (azul) e superfície de fratura de choque térmico (preto). Em evidência os picos em  $633\text{ cm}^{-1}$  e  $472\text{ cm}^{-1}$  onde era esperada uma inversão em suas intensidades conforme fosse alterada a proporção de fase  $t\text{-ZrO}_2$ .

### 5.4.3 Análise da microestrutura

A análise por MEV de um corpo de prova sinterizado de mulita-zircônia mostrou uma microestrutura composta de duas fases majoritárias bem definidas. A análise por EDS mostrou que ambas as fases possuem como elemento majoritário o oxigênio, sendo a fase clara rica em zircônio e a fase escura rica em alumínio e silício (Figura 37). Com base nestas informações e no resultado da análise por DRX, a fase clara foi atribuída à  $m\text{-ZrO}_2$  e a fase escura à mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ).



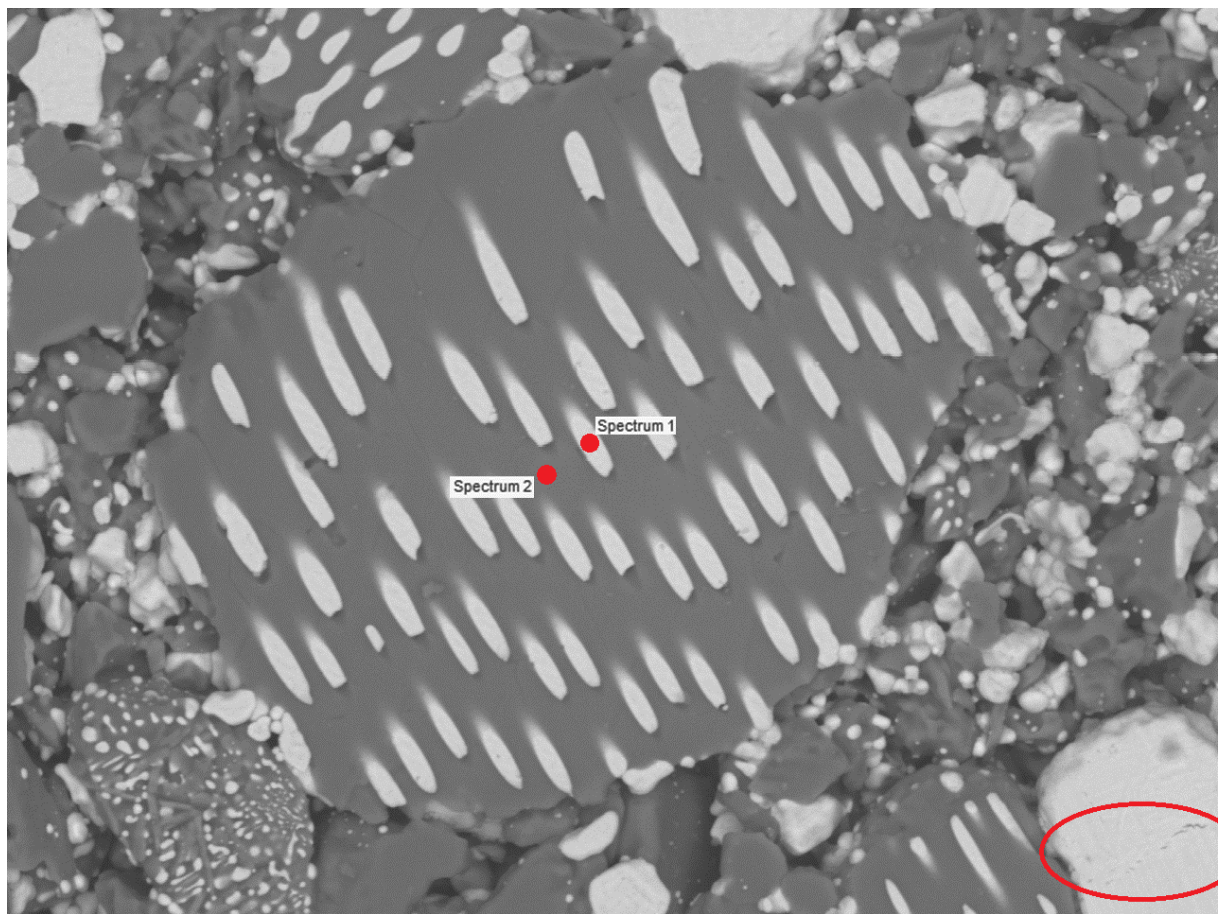


**Figura 37 - Micrografia de um corpo de prova de mulita-zircônia sinterizado e espectro de EDS de uma região clara identificada como zircônia monoclinica e uma região escura identificada como mulita.**

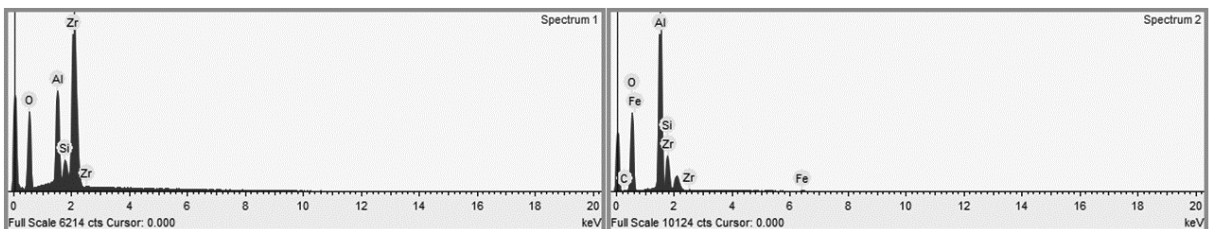
Outro mecanismo de tenacificação proposto na literatura para o sistema mulita-zircônia é por microtrincas [20]. As microtrincas são causadas pela transição da fase  $t\text{-ZrO}_2$  para  $m\text{-ZrO}_2$ , que no resfriamento ocorre por volta dos  $800^\circ\text{C}$ . Foram observados alguns grãos de zircônia trincados no corpo de prova de mulita-zircônia de partida (Figura 38).

Devido a uma maior estabilidade é esperado que a fase de alta temperatura da zircônia ( $t\text{-ZrO}_2$  ou  $c\text{-ZrO}_2$  dopada com alumínio) se apresente em grãos pequenos e confinado em regiões intragranulares [17]. Foram encontradas regiões

que atendem aos requisitos citados na literatura, que são uma combinação de pequenas regiões claras encrustadas em grãos de mulita. Porém, após diversas aquisições do espectro do EDS não foi possível resolver a composição química destas regiões deixando dúvidas sobre o aumento na composição de alumínio medida ser realmente devido ao efeito de dopagem da zircônia ou proveniente de alguma interferência da vizinhança ou efeito de matriz (Figura 38).

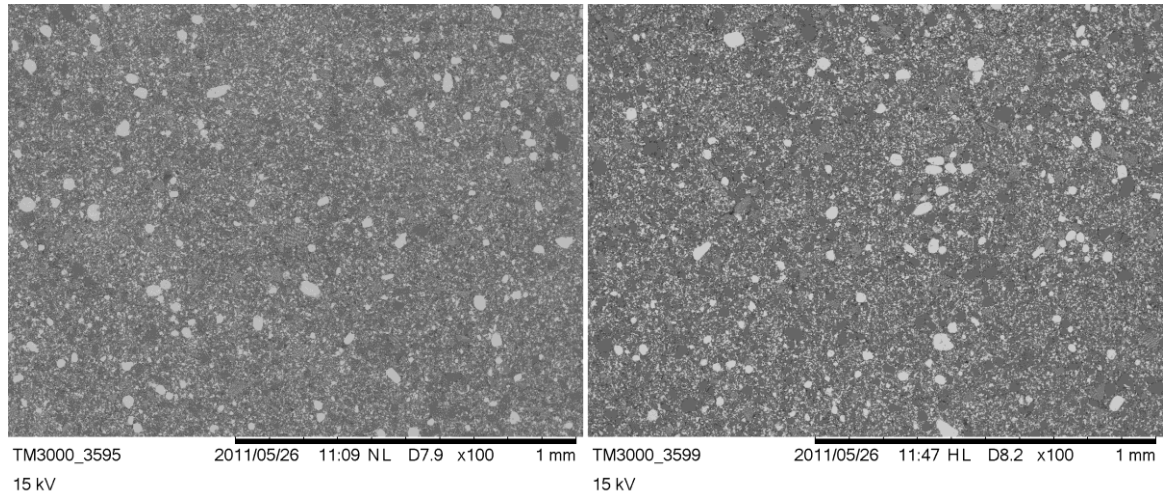


TM3000\_3598 15 kV 2011/05/26 11:45 HL D7.9 x1.5k 50 um



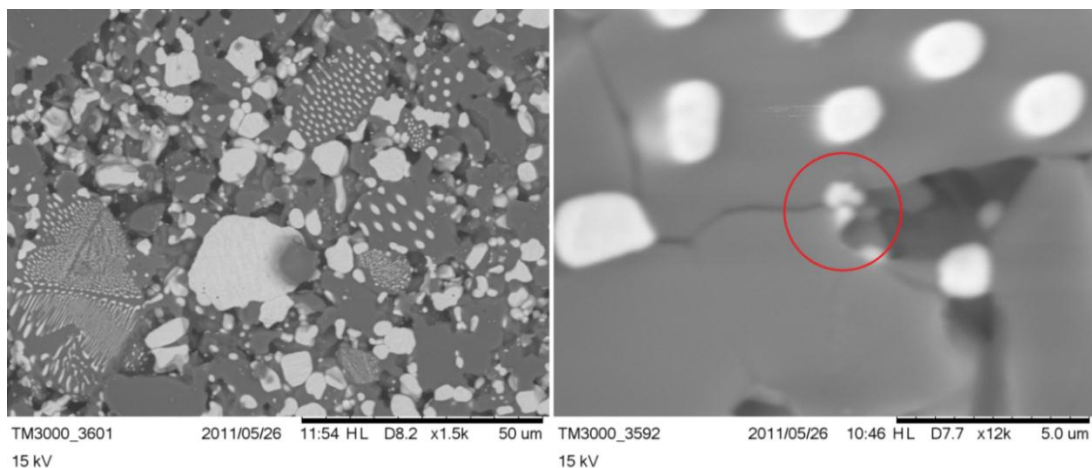
**Figura 38 - Micrografia do corpo de prova de mulita-zircônia sinterizado e análise de EDS da composição química de regiões claras confinadas; Circulado em vermelho encontra-se uma trinca provavelmente oriunda da transformação tetragonal para monoclinica da zircônia durante o resfriamento.**

A comparação da microestrutura de um corpo de prova sinterizado e de um que foi submetido às ciclagens térmicas do ensaio de choque térmico não mostrou evidências de crescimento de grãos ou qualquer visível alteração na microestrutura (Figura 39).



**Figura 39 - Comparação da micrografia de um CP prova de partida (esq.) e um submetido a 10 ciclagens térmicas (dir.).**

A análise da microestrutura (Figura 40) de um corpo de prova submetido a 10 ciclos de choque térmico não revelou qualquer degradação da matriz como macrotrincas como era esperado para justificar a redução na tensão de ruptura dos corpos de prova. Mas foram observadas evidências de microtrincamento, porém novamente não foi possível afirmar se este foi causada pelo choque térmico ou oriundo do processo de sinterização conforme comentado no item anterior.



**Figura 40 - Micrografias de um corpo de prova submetido a 10 ciclos de choque térmico sem presença de macrotrincas (esq.) e uma partícula atravessada por uma trinca (dir.).**

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados do ensaio de choque térmico mostraram que existe uma grande diferença no comportamento frente à ciclagem térmico dos diferentes materiais estudados. Tal fato reforça a importância da escolha correta de material no estágio de projeto de um produto para aplicações que exigem resistência a ciclagens térmicas.

No ensaio preliminar de choque térmico de imersão em água à temperatura ambiente, foi observado um comportamento similar entre os corpos de prova de mulita e do composto de mulita e zircônia, que mostraram uma boa resistência até 800°C, com trincamento, mas mantendo a integridade estrutural do corpo de prova. Na sequência o zircão apresentou uma resistência razoável, com trincamento, até 400°C e a alumina não resistiu a choques térmicos maiores que 200°C, apresentando trincamento inclusive neste ensaio.

Pode-se concluir que a alumina não é um material indicado a aplicações que envolvam choques térmicos severos (elevadas taxas de resfriamento), ainda que em poucos ciclos.

O ensaio de choque térmico combinado com ensaio de flexão se mostrou uma ferramenta muito eficaz na comparação da resistência à ciclagem térmica dos materiais. A mulita que mostrou um comportamento muito similar ao da mulita-zircônia no ensaio preliminar, obteve um desempenho muito inferior neste segundo ensaio, mantendo apenas 4% de sua resistência mecânica de partida após 10 ciclos de choque térmico a 800°C, enquanto que a mulita-zircônia manteve 64% de sua resistência mecânica.

O composto de mulita e zircônia foi o material que apresentou o melhor desempenho frente ao choque térmico. A análise deste material revelou uma microestrutura composta essencialmente de mulita e zircônia monoclinica e uma combinação de razoável porosidade e evidências de microtrincas como principal mecanismo de tenacificação presente. A fração de fase de alta temperatura da zircônia estabilizada após o tratamento térmico foi muito pequena, não sendo esperada tenacificação por transformação de fase devido à retenção desta fase.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASTM INTERNATIONAL; **Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching**; *C1525 03*; 2003.
- [2] RENDTORFF N., AGLIETTI E.; **Mechanical and thermal shock behavior of refractory materials for glass feeders**; *Argentina*; Materials Science and Engineering (A527); 2010.
- [3] ANGGONO J.; **Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis**; JURNAL TEKNIK MESIN (Vol. 7); 2005.
- [4] BOCANEGRA-BERNAL M. H., TORRE S. D. de la; **Review of phase transformations in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics**; *Chihuahua*; División de Materiales Cerámicos y Beneficio de Minerales, Miguel de Cervantes; 2002.
- [5] CATAFESTA J., ANDREOLA R., PEROTTONI C. A., ZORZI J. E.; **Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais**; *São Paulo*; *Cerâmica* (53); 2007.
- [6] GARRIDO L. B., AGLIETTI E.F.; **Zircon based ceramics by colloidal processing**; *Ceramics International*; 2001.
- [7] TEMOCHE F., GARRIDO L.B., AGLIETTI E.F.; **Processing of mullite–zirconia grains for slip cast ceramics**; *Ceramics International* (31); 2005.
- [8] CHRISTOPHER W. S.; **Raw materials for glass and ceramics**; *New York*; John Wiley & Sons; 2006.

[9] KELLY P. M., FRANCIS ROSE L. R.; **The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening**; *Australia*; Progress in Materials Science; 2002.

[10] REED J. S.; **Principles of ceramics processing**; *New York*; John Wiley & Sons; 1995.

[11] RAHAMAN M. N.; **Ceramic processing and sintering**; *Boca Raton*; Taylor & Francis group; 2003.

[12] WACHTMAN J. B.; **Mechanical properties of Ceramics**; *New York*; John Wiley & Sons; 1996.

[13] CALLISTER, W. D.; **Materials Science and engineering: and introduction**; *New York*; John Wiley & Sons; 2010.

[14] KINGERY W. D.; **Introduction to ceramics**; *New York*; John Wiley & Sons; 1976.

[15] TURRELL G., CORSET J.; **Raman Microscopy Developments and Applications**; *Elsivier*; 1996.

[16] Oxford cryosystems; **Crystallographica Search-Match**; Version 3.011 with RDB support; 2008.

[17] SRDIC´ V. V., RAKIC´ S., CVEJIC´ Z.; **Aluminum doped zirconia nanopowders: Wet-chemical synthesis and structural analysis by Rietveld refinement**; *Serbia*; Materials Research Bulletin; 2007.

[18] RENDTORFF N.M., GARRIDO L.B., AGLIETTI E.F.; **Mechanical and fracture properties of zircon–mullite composites obtained by direct sintering**; *Ceramics International*; 2009.

[19] GARRIDO L.B., AGLIETTI E.F., MARTORELLO L., CAMERUCCI M.A., CAVALIERI A.L.; **Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting**; *Materials Science & Engineering*; 2006.

[20] JANG H. M., CHO S. M., KIM K. T.; **Alumina–mullite–zirconia composites Part II Microstructural development and toughening**; *Korea*; *Journal of Materials Science*; 1997.

[21] MEIJUN LI, ZHAOCHI FENG, GUANG XIONG, PINLIANG YING, QIN XIN, AND CAN LI; **Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy**; *Dalian, China*; *American Chemical Society*; 2001.