UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANA CAROLINA GOMEZ

**Estudo do desgaste de nanocompósitos de alumina-zircônia
usando variação de parâmetros no ensaio pino-no-disco**

Pirassununga

2017

ANA CAROLINA GOMEZ

**Estudo do desgaste de nanocompósitos de alumina-zircônia
usando variação de parâmetros no ensaio pino-no-disco**

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais voltados à agroindústria.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Eliria M. J. Agnolon Pallone

Pirassununga

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

GG633e Gomez, Ana Carolina
 Estudo do desgaste de nanocompósitos de alumina-
zircônia usando variação de parâmetros no ensaio pino-
no-disco / Ana Carolina Gomez ; orientadora Eliria
Maria de Jesus Agnolon Pallone. -- Pirassununga,
2017.
 92 f.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

 1. alumina-zircônia. 2. desgaste. 3. pino-no-
disco. I. Pallone, Eliria Maria de Jesus Agnolon ,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado e me dado forças em todos os momentos deste intenso trabalho e por me oferecer a oportunidade de concluir mais esta fase em minha vida em um momento em que exerci diversas atividades simultaneamente.

Aos meus pais Fernando Luiz Gomez e Silvia Helena Arruda Camargo Gomez pela compreensão, ao serem privados muitas vezes de minha companhia e atenção, além do profundo apoio, me estimulando e dando forças nos momentos mais difíceis. Também agradeço pelo empenho que tiveram para que eu pudesse estar hoje realizada e por desejarem e torcerem para que o melhor acontecesse em minha vida.

A minha irmã Fernanda Gomez que esteve sempre presente em minha vida, acompanhando todas as fases e dificuldades enfrentadas.

Ao meu noivo Joni Saidel pela compreensão, amor e companheirismo, demonstrando claramente sua admiração por minha força de vontade e esforço em vencer e conquistar meus objetivos. Agradeço por estar ao meu lado, me acompanhando e apoiando em todos os meus momentos de fraqueza, dando forças e até mesmo ajudando em etapas do trabalho. Agradeço também por poder compartilhar diariamente minhas aflições e conquistas, recebendo em troca seu incentivo e carinho.

A professora Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone pela orientação nesta dissertação, pelos anos de amizade e trabalho em conjunto durante toda a minha graduação e mestrado. Agradeço pela dedicação e confiança depositadas em mim durante todos esses anos.

Ao professor Dr. Roberto Tomasi por ter cedido o laboratório de Cerâmicas da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar para execução de todo o trabalho de mestrado.

Ao professor Dr. Juliano de Pierri da Universidade Federal de São Carlos por ter me auxiliado na parte prática do trabalho de mestrado, além de total apoio em diversas etapas.

Ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar e aos diversos alunos de pós-graduação que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - FZEA, pelo conhecimento transmitido durante as aulas.

Ao laboratório de caracterização microestrutural de materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

Ao laboratório de materiais e modelagem dinâmica (MATMOD).

A Capes pelo auxílio financeiro concedido através da bolsa de mestrado.

Aos muitos amigos (as) que conquistei durante as diversas etapas e trajetos de minha vida. Agradeço pelo apoio e apesar da distância se fazerem presentes durante minha caminhada.

“Leve na sua memória para o resto de sua vida as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo”

Chico Xavier

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Classificação para os nanocompósitos formados em função da dispersão das inclusões, sendo (a) intragranular, (b) intergranular, (c) intra/intergranular e (d) nano/nanocompósito.....	19
Figura 3. 2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida de nanocompósito de alumina contendo 5% de inclusões de zircônia.....	20
Figura 3. 3 - Topografia de superfície em vales e picos.....	26
Figura 3. 4 - Rugosidade para a alumina antes de sofrer o processo de desgaste.....	27
Figura 3. 5 - Principais mecanismos de desgaste.	30
Figura 3. 6 - Formação do filme de hidróxido.....	31
Figura 3. 7 - Classificação do desgaste e suas subdivisões.	32
Figura 3. 8 - Tipos de ensaios deslizantes.	33
Figura 3. 9 – Rugosidade para a alumina: (a) superfície inicial, (b) superfície desgastada em regime moderado e (c) superfície desgastada em regime severo.	36
Figura 3. 10 - Mapa de desgaste para alumina em deslizamento ao ar seco.	38
Figura 3. 11 - - Diagrama de transição para a alumina em deslizamento em: (a) ar seco e (b) água.....	39
Figura 3. 12 - Diagrama de transição em ar seco para 4 tipos de materiais cerâmicos diferentes (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 e Y-PSZ).	40
Figura 3. 13 - Representação esquemática de um ensaio do tipo pino-no-disco.....	42
Figura 4. 1 – Fluxograma resumido das etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho ..	44
Figura 4. 2 - Ilustração do pino cilíndrico com extremidade semiesférica.....	46
Figura 4. 3 - Medida de comprimento de trinca.	50
Figura 4. 4 - Equipamento Plint TE-67 utilizado para o ensaio de desgaste.....	52
Figura 5. 1 – Imagens dos pinos utilizados.	55
Figura 5. 2 – Micrografia obtida por MEV do corpo de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 mostrando a) dispersão das inclusões de ZrO_2 e b) localização das inclusões na matriz de alumina.	56
Figura 5. 3 - Histograma de distribuição de tamanho de grãos para: (a) alumina e (b) zircônia.	58
Figura 5. 4 – Difractograma de Raios-X do nanocompósito Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	59
Figura 5. 5 – Imagem obtida por MEV dos corpos de prova Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 mostrando (a) a marca da indentação e (b) a medida do tamanho da trinca durante o ensaio de tenacidade à fratura.....	60

Figura 5. 6 Taxa específica de desgaste <i>versus</i> a carga aplicada para valores constantes de velocidade.....	63
Figura 5. 7 - Taxa específica de desgaste <i>versus</i> a velocidade de deslizamento para valores constantes de carga.	66
Figura 5. 8 – Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 45 N e taxa de desgaste de 1,01 mm ³ /N.m.....	70
Figura 5. 9 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 70 N e taxa de desgaste de 0,87 mm ³ /N.m.	70
Figura 5. 10 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 30 N e taxa de desgaste de 0,94 mm ³ /N.m.....	71
Figura 5. 11 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 35 N e taxa de desgaste de 1,12 mm ³ /N.m.....	72
Figura 5. 12 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,6 m/s, carga de 5 N e taxa de desgaste de 0,86 mm ³ /N.m.....	72
Figura 5. 13 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 25 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.....	74
Figura 5. 14 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 40 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.	75
Figura 5. 15 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 50 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.	75
Figura 5. 16 – Imagens da superfície desgastada do pino usando 0,2 m/s de velocidade de deslizamento e 70 N de carga em regime de transição: a) superfície e b) superfície tridimensional.	77
Figura 5. 17 – Imagens da superfície desgastada do pino usando 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e 30 N de carga em regime de transição: a) superfície e b) superfície tridimensional.	77
Figura 5. 18 - – Diagrama de desgaste comparativo entre alumina e alumina contendo 5% em volume de zircônia.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Propriedades da alumina e da zircônia.	18
Tabela 5. 1 – Valores de taxa específica de desgaste (W), velocidade de deslizamento, carga aplicada, pressão hertziana média (P_m) e regime de desgaste dos corpos Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	62
Tabela 5. 2 – Valores de carga crítica e velocidades correspondentes para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	64
Tabela 5. 3 – Valores de velocidade crítica e cargas correspondentes para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	67
Tabela 5. 4 – Imagens de microscopia óptica da superfície desgastada dos pinos com diferentes regimes de desgaste para uma mesma carga de 20 N e aumento gradativo de velocidade de 0,4 m/s, 0,5 m/s e 0,6 m/s, em que C é a carga aplicada, V é a velocidade de deslizamento e W é a taxa de desgaste.	68
Tabela 5. 5 – Alteração dos regimes de desgaste a partir de análises realizadas através de microscopia óptica para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	73
Tabela 5. 6 – Valores de rugosidade média (R_a) nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média (R_q) para os valores de velocidade de 0,4 m/s e carga de 25, 40 e 50 N.	75
Tabela 5. 7 – Valores de rugosidade média (R_a) nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média (R_q) para corpos de prova com velocidade de 0,2 m/s e 70 N de carga aplicada e 0,4 m/s e 30 N de carga aplicada, respectivamente.	78
Tabela 5. 8 – Valores de taxa específica de desgaste (W), velocidade de deslizamento, carga aplicada, pressão hertziana média (P_m) e regime de desgaste dos corpos Al_2O_3 -5% vol ZrO_2	79

RESUMO

GOMEZ, A. C. **Estudo do desgaste de nanocompósitos de alumina-zircônia usando variação de parâmetros no ensaio pino-no-disco**. 2017. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2017.

O desgaste é responsável por um grande número de falhas em materiais, provocando a sua substituição antecipada e consequentemente diminuindo a sua vida útil. Por isso, estudos são realizados para caracterizar os limites de utilização desses materiais, evitando assim situações catastróficas. A partir das variáveis e parâmetros envolvidos no ensaio de desgaste, é possível construir mapas que tem como finalidade direcionar para uma correta escolha do material, de acordo com a aplicação desejada, além de identificar o seu comportamento frente à determinadas condições de uso. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo conhecer o comportamento de desgaste de nanocompósitos de alumina contendo 5% de inclusões nanométricas de zircônia, visando construir um diagrama de transição de desgaste entre os limites de combinação de velocidade de deslizamento e carga aplicada. Para isso, corpos de prova conformados na forma de pinos com uma das extremidades semiesféricas foram caracterizados quanto a dureza e tenacidade à fratura, submetidos ao ensaio de desgaste do tipo pino-no-disco com temperaturas e umidades ambientes, variando os parâmetros de velocidade e carga. As velocidades de deslizamento variaram de 1,2 m/s à 0,1 m/s e as cargas variaram de 2 N à 100 N. Os valores de dureza e tenacidade a fratura obtidos foram de $14,08 \pm 1,22$ GPa e $3,99 \pm 0,14$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Os resultados de desgaste mostraram que a partir da caracterização e construção do diagrama de transição de regime de desgaste, com combinações de parâmetros extrínsecos de carga e velocidade de deslizamento, foi possível definir e atingir as condições limites entre o regime de desgaste moderado e a transição para o regime severo. Esse diagrama auxilia na seleção e comparação da transição entre os limites de desgaste do material estudado com outros tipos usados na engenharia.

Palavras-chave: alumina-zircônia, desgaste, pino-no-disco.

ABSTRACT

GOMEZ, A. C., 2017. Wear study of alumina-zirconia nanocomposites using variation of parameters in the pin-in-disk test. 2017. 92f. Dissertation (Master's Materials Science and Engineering) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2017.

Wear is responsible for a large number of material failures, causing them to be replaced early and consequently shortening their life-time. Therefore, studies are conducted to characterize the limits of use of these materials, thus avoiding catastrophic situations. From the variables and parameters involved in the wear test, it is possible to construct maps that aim to direct the correct choice of material according to the desired application, as well as to identify its behavior against certain conditions of use. In this context, the objective of this work was to know the wear behavior of alumina nanocomposites containing 5% nanometric zirconia inclusions in order to construct a simplified wear transition diagram between the sliding speed and applied load combination limits. For this, test pieces shaped like pins with semi-spherical tips were characterized in terms of hardness and fracture toughness, took to the wear test of the pin-on-disk with ambient temperatures and humidity, varying the speed and load parameters. Slip velocities ranged from 1.2 m/s to 0.1 m/s and loads ranged from 2 N to 100 N. The values of hardness and fracture toughness obtained were 14.08 ± 1.22 GPa and 3.99 ± 0.14 MPa.m^{1/2}, respectively. The results of wear showed that from the characterization and construction of the wear regime transition diagram, with combinations of extrinsic load parameters and slip speed, it was possible to define and reach the boundary conditions between the moderate wear regime and the transition for the severe regime. This diagram helps in the selection and comparison of the transition between the wear limits of the studied material with other types used in engineering.

Key-words: alumina-zirconia, wear, pin-on-disk.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Cerâmicas resistentes ao desgaste	17
3.2 Nanocompósitos e suas características.....	18
3.2.1 Dispersão de nanopartículas em nanocompósitos	21
3.2.2 Processo de sinterização.....	22
3.3 Tribologia.....	24
3.3.1. Atrito	24
3.3.2. Lubrificação	25
3.3.3. Desgaste	25
3.4 Desgaste e seus mecanismos.....	29
3.4.1 Tipos de ensaios de desgaste	32
3.4.2 Regimes de desgaste.....	34
3.4.3 Mapas de desgaste.....	37
3.5 Ensaio de desgaste do tipo pino-no-disco	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Preparação dos pós de alumina com inclusões nanométricas de zircônia	45
4.2 Conformação dos corpos de prova em formato de pinos cilíndricos de alumina-zircônia	45
4.3 Calcinação e sinterização dos corpos de prova	46
4.4 Caracterização dos corpos de prova.....	46
4.4.1 Densidade a verde	47
4.4.2 Densidade aparente	47
4.4.3 Densidade aparente expressa em porcentagem de densidade teórica	48
4.4.4 Caracterização microestrutural.....	48
4.4.5 Microdureza Vickers.....	49
4.4.6 Tenacidade à fratura.....	50
4.5 Ensaio de desgaste	51

4.6 Microscopia óptica.....	53
4.7 Microscopia confocal	54
4.8 Construção do diagrama de desgaste	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Caracterização dos corpos de prova de alumina contendo 5% em volume de inclusões de zircônia.....	55
5.2 Ensaios de desgaste	61
6 CONCLUSÃO	82
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

O desgaste é o grande causador de falhas e substituições em materiais devido à redução de sua vida útil. Diante deste problema, nos últimos anos tem-se buscado materiais mais resistentes ao desgaste, a fim de garantir uma melhor qualidade dos produtos finais e maior vida útil, diminuindo custos e substituições desnecessárias.

Dessa maneira, as cerâmicas avançadas vêm se destacando, pois possuem propriedades diferenciadas se comparadas com os materiais convencionais, como por exemplo, manterem-se estáveis a altas temperaturas, uso de altas cargas aplicadas e possibilidade de altas velocidades de deslizamento, sem prejudicar os regimes de desgaste. As cerâmicas duras que apresentam adição de carbetos e nitretos têm sendo muito estudadas, pois melhoram as propriedades do material, porém devido ao oxigênio presente apresentam oxidação em altas temperaturas.

O óxido de alumínio (Al_2O_3 - alumina) e o óxido de zircônio (ZrO_2 - zircônia) são materiais que apresentam boas propriedades mecânicas e quando misturados, formando os compósitos, apresentam melhorias significativas nas suas propriedades se comparados com as suas propriedades individuais, e além disso não apresentam problemas de oxidação. Adição de pequena quantidade de zircônia nanométrica na matriz de alumina melhora as propriedades mecânicas do material e como consequência, melhora sua resistência ao desgaste.

Devido a isso tem se buscado conhecer as características desse material frente às variáveis e parâmetros envolvidos no ensaio de desgaste, a fim de caracterizar esse material para ser aplicado em diversas situações de engenharia.

O ensaio de desgaste deslizante pino-no-disco é amplamente utilizado e auxilia na determinação da taxa de desgaste, pois é possível variar parâmetros como carga aplicada e velocidade de deslizamento, utilizando um material na forma de um pino com extremidade semiesférica. Parâmetros como carga aplicada, velocidade de deslizamento, dureza, umidade relativa, entre outros, são responsáveis por gerar a taxa de desgaste, podendo ser classificado em dois tipos: moderado e severo. Variações nos parâmetros de ensaio, mesmo que pequenas, podem ocasionar transição de regime de desgaste de moderado para severo, tendo-se então a região de transição.

Alguns resultados de taxa de desgaste geram dúvidas com relação ao regime de desgaste. Sendo assim, a análise da superfície desgastada, além da rugosidade auxiliam na determinação do regime, mas a taxa de desgaste é o fator primordial que classifica a superfície desgastada. Dessa forma, existe uma faixa de transição entre os regimes, em que

abaixo dessa faixa de transição, ou seja, valores menores que $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, são considerados como regime moderado e acima dessa faixa são considerados como severo.

Neste contexto, há uma grande dificuldade em comparar os resultados obtidos devido à grande diversidade de parâmetros utilizados em cada ensaio, pois estes devem ser exatamente iguais para que haja uma comparação efetiva.

A partir dos parâmetros e resultados de taxa de desgaste são plotados mapas de desgaste, os quais foram desenvolvidos para mostrar os efeitos simultâneos de cada parâmetro de operação, o meio ambiente e os mecanismos de desgaste. Desse modo, estes mapas têm a finalidade de direcionar para uma correta escolha do material de acordo com a aplicação desejada, além de identificar o comportamento dos materiais submetendo-os a condições de desgaste em que se possa determinar o desempenho adequado.

Dessa forma, estudos foram realizados a partir de uma matriz de alumina e diversas variações em volume de zircônia. Com isso, tem-se que a utilização de 5% de zircônia apresenta melhores propriedades mecânicas, além de aumento da resistência ao desgaste se comparado com a alumina pura.

Neste sentido, este trabalho visa conhecer o comportamento de desgaste dos nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de zircônia, frente aos parâmetros críticos que influenciam na resistência ao desgaste, visando construir um diagrama de transição de desgaste, delimitando os regimes de desgaste com as combinações de velocidade de deslizamento e carga aplicada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi caracterizar o comportamento de desgaste em nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de zircônia, visando construir um diagrama de transição de desgaste entre os limites de combinação de velocidade de deslizamento e carga aplicada comparando com a literatura.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar corpos de prova em forma de pinos com uma das extremidades semiesféricas de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de zircônia e sua caracterização física, microestrutural e mecânica;
- Caracterização tribológica dos corpos de prova usando ensaios de desgaste do tipo pino-no-disco com variações dos parâmetros de carga aplicada e velocidade de deslizamento, além da análise da superfície desgastada visando caracterizar o tipo de regime de desgaste comparando com a literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas resistentes ao desgaste

Um grande desafio dos últimos anos para a cerâmica estrutural avançada é desenvolver componentes com vida útil prolongada para uso em que se exigem propriedades mecânicas combinadas com propriedades tribológicas (YANG *et al.*, 2010). Materiais com alta resistência ao desgaste são de grande importância para uso em processos industriais em que se busca redução de custos atrelado à sua substituição antecipada, além da diminuição das paradas de operação e consequente aumento do tempo de vida útil desses materiais.

Dentre as principais classes de materiais, as cerâmicas se destacam quanto a resistência ao desgaste. Sendo assim, muitas ferramentas de corte confeccionadas com materiais metálicos estão sendo gradativamente substituídas por materiais cerâmicos (KERKWIJK *et al.*, 2000) devido as suas características tribológicas, dureza e estabilidade térmica em altas temperaturas. (ELSEN, S. R.; RAMESH, T, 2016).

Algumas das cerâmicas utilizadas na indústria mecânica, elétrica e química são os boretos, carbonetos e nitretos, por possuírem excelente dureza, resistência ao desgaste e suportarem altas temperaturas (YANG *et al.*, 2010). A alumina e a zircônia também têm sido utilizadas por apresentarem estabilidade térmica em altas temperaturas além de boa resistência ao desgaste.

A alumina é um material amplamente estudado por possuir diversas propriedades, como alta resistência ao desgaste, moderada resistência à compressão, baixa condutividade térmica e elétrica, estabilidade de cor, alta resistência química e elevada dureza. (PEREIRA, 2006; KATO, 1990). A taxa de desgaste da alumina, assim como para a maioria dos materiais cerâmicos, apresenta comportamento de transição dependente da carga aplicada. Esse comportamento pode ser evidenciado a partir do início de fratura frágil da superfície desgastada (HSU; SHEN, 1996; LIU *et al.*, 1998).

Outro material muito estudado é a zircônia que apresenta elevadas propriedades mecânicas e alta estabilidade química, tais como elevada dureza, resistência ao desgaste, resistência ao choque térmico (CHRASKA; KING; BERNDT, 2000) e biocompatibilidade (PEREIRA, 2006). Por isso, a zircônia vem sendo utilizada para diversas aplicações, como peças para o motor de automóveis, guias e moldes em processos de manufatura, ferramentas de corte (CHRASKA; KING; BERNDT, 2000), membrana de célula combustível, molde para extrusão de metal quente (ACCURATUS CORPORATION, 2017) e sensores de oxigênio (ACCURATUS CORPORATION, 2017; CHIANG *et al.*, 1997). Algumas dessas

características favorecem a aplicação destes materiais em sistemas tribológicos. Este material também tem sido bastante utilizado na área odontológica e ortopédica. A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades da alumina e da zircônia.

Tabela 3. 1 - Propriedades da alumina e da zircônia.

	Alumina	Zircônia
Densidade	3,7 à 3,97 g/cm ³	6,04 g/cm ³
Dureza	19,6 GPa	15,7 GPa
Resistência à compressão	2070 à 2620 MPa	2500 MPa
Resistência à tração	260 à 300 MPa	248 MPa
Modulo de elasticidade	394 GPa	207 GPa
Resistência à flexão	310 à 379 MPa	900 MPa
Tenacidade à fratura	4,5 MPa.m ^{1/2}	13,0 MPa.m ^{1/2}
Calor específico	0,21 cal/g.°C	0,10 cal/g.°C
Coefficiente de expansão térmica	8,4 µm/m.°C	11,0 µm/m.°C
Condutividade térmica	35 w/m.k	2,7 w/m.k

Fonte: FERRO-CERAMIC GRINDING INC. Disponível em: <http://www.ferroceramic.com/alumina_99_table.htm>. Acesso em: 23 out 2017.

3.2 Nanocompósitos e suas características

Os nanocompósitos são materiais que contêm pelo menos uma característica microestrutural nanométrica de dimensões menores que 100 nm (BORSA; TODD; BROOK, 1996). Esses materiais proporcionam mudanças significativas nas propriedades dos produtos finais como aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, aumento da solubilidade, estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento das propriedades magnéticas, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, entre outras (CARREÑO *et al.*, 2008).

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a dispersão das inclusões como intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nanocompósito, como mostrado na Figura 3.1.

Figura 3. 1 - Classificação para os nanocompósitos formados em função da dispersão das inclusões, sendo (a) intragranular, (b) intergranular, (c) intra/intergranular e (d) nano/nanocompósito.

Fonte: NIIHARA, K. New design of structural ceramics – Ceramic nanocomposites. J. Ceram. Soc. Jpn., v. 99, p. 974 -982, 1991.

Nanocompósitos do tipo intragranular apresentam partículas nanométricas dispersas dentro do grão da matriz. Aqueles intergranulares apresentam partículas nanométricas dispersas nos contornos dos grãos da matriz. O tipo intra/inter apresenta partículas tanto nos contornos de grão quanto dentro dos grãos da matriz. Por fim, o tipo nano-nano possui partículas dispersas e a matriz com grãos de tamanhos nanométricos (NIIHARA, 1991; GLEITER, 1994; WANG *et al.*, 1998).

A utilização de matriz de alumina com inclusões nanométrica dispersas vem sendo muito estudada. Alguns trabalhos (LIU *et al.*, 1998; SILVA, 2011) observaram características importantes nesses nanocompósitos, como a inibição do crescimento de grãos da alumina, o que melhora as propriedades mecânicas do material provavelmente através de um efeito chamado de “*pinning*”. Este efeito faz com que haja o refino da microestrutura devido às inclusões estarem nos contornos de grãos da matriz e durante a sinterização, os grãos maiores da matriz tendem a crescer, englobando os grãos menores (LIU *et al.*, 1998; CHINELATTO *et al.*, 2014; OJAIMI *et al.*, 2014). Ao adicionar partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina esse processo de crescimento de grãos é retido, pois estas nanopartículas

bloqueiam o avanço dos contornos de grão da matriz, mantendo estes mais refinados (LIU *et al.*, 1998, PIERRI *et al.*, 2005; OJAIMI *et al.*, 2014). Quanto menor o tamanho de grão é menos provável que ocorra a transformação martensítica (transformação da fase de tetragonal para monoclinica durante o resfriamento) (ANUSAVICE, 2004; GUTKNECHT *et al.*, 2007; KELLY; DENRY, 2008). A transformação martensítica tem por consequência o aumento de volume de 3 a 5 %. Sendo assim, excede o limite elástico mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica e esta expansão de volume somente pode ser acomodada pelo desenvolvimento de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura. Porém, com a adição de alguns óxidos (MgO, CaO, CeO₂, Y₂O₃ e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias para sua utilização (STEVENS, 1986; WANG, STEVENS, 1989).

A Figura 3.2 confirma o fenômeno citado acima, pois mostra uma micrografia obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície polida e atacada termicamente de uma amostra de alumina contendo 5% de inclusões de zircônia (SILVA, 2011). Pode-se observar que as inclusões de zircônia se alojaram nos contornos de grão da alumina, delimitando o seu crescimento por ancoramento (“*pinning*”) e consequentemente refinando a microestrutura.

Figura 3. 2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida de nanocompósito de alumina contendo 5% de inclusões de zircônia.

Fonte: SILVA, K. L. Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

A literatura mostra que inclusões de 5% em volume de zircônia nanométrica em matriz de alumina melhoram as propriedades mecânicas como resistência à flexão e dureza do produto final (HERNANDES, 2007). Uma dificuldade com relação às inclusões de zircônia na matriz de alumina é a sua dispersão, devido à grande área superficial e consequentemente a forte força de interação entre elas. Sendo assim, o preparo e obtenção dos nanocompósitos são muito importantes. Devido a esse fato, estudos mostraram que o processamento individual dos pós permite uma dispersão homogênea das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina (FONSECA; NONO; CAIRO, 2006; PIERRI *et al.*, 2005). Adição de inclusões com até 20% de zircônia na matriz de alumina aumentam a resistência ao desgaste. Isso ocorre devido ao seu baixo módulo elástico que expande a área de contato, reduzindo a tensão residual de compressão que por consequência aumenta a resistência ao desgaste (ELSEN, RAMESH, 2016).

3.2.1 Dispersão de nanopartículas em nanocompósitos

Materiais cerâmicos são preparados através do processamento de matérias-primas particuladas (pós cerâmicos). Para isso, elas são dispersas, homogeneizadas, conformadas, secas e densificadas com a finalidade de produzir a microestrutura final desejada (LEWIS, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Os pós nanométricos possuem grande tendência de aglomeração, o que dificulta a produção de suspensões estáveis e, por consequência, impedem uma boa formação do produto final. Por isso, é de grande importância que haja uma desaglomeração eficiente e uma boa dispersão do pó de cerâmica (LYCKFELDT; PALMQVIST; CARLSTROM, 2009) evitando a formação de defeitos. Os defeitos que permanecem durante a sinterização diminuem a resistência do material (PIERRI *et al.*, 2005). Esses aglomerados fazem com que haja um aumento da viscosidade da suspensão (ORTEGA *et al.*, 1997; PASHLEY; KARAMAN, 2004).

A formação de aglomerados também conduz à obtenção de corpos porosos e com baixas propriedades mecânicas. Já uma dispersão estável possibilita a obtenção de compactos de alta densidade a verde e microestrutura homogênea, a partir de um empacotamento eficiente das partículas (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Outro problema que acontece quando as inclusões nanométricas estão agregadas é o seu crescimento de grãos durante a sinterização,

perdendo assim suas características nanométricas. Isso pode influenciar negativamente nas propriedades mecânicas, microestruturais e de resistência ao desgaste.

3.2.2 Processo de sinterização

A sinterização é um processo físico, termicamente ativado que ocasiona aumento da resistência mecânica do material a partir do contato entre as partículas. A diminuição da superfície total do sistema acarreta no decréscimo da energia superficial livre das partículas em conjunto. Este processo elimina espaços vazios entre partículas e resulta em um material final rígido e denso por completo ou parcialmente (SILVA; ALVES JUNIOR, 1998).

A utilização de sinterização convencional em etapas teve início com os trabalhos publicados por Lin, De Jonghe e Rahaman (1997). Esse processo consiste em uma primeira etapa de pré-densificação, em que a microestrutura se desenvolve homogeneamente, levando a uma maior densidade final, a um tamanho de grão médio menor e a uma distribuição de tamanho de grão mais estreita. A primeira etapa visa uma temperatura mais baixa e a formação de pescoço entre as partículas por difusão superficial, transporte de vapor ou uma combinação desses dois mecanismos, ocasionando uma microestrutura mais uniforme através de um processo conhecido como “*ripening de Ostwald*” (LIN, DE JONGHE, RAHAMAN, 1997; RAHAMAN, 2003). Esse avanço na homogeneidade da microestrutura compensa de forma mais eficiente o gasto de energia na taxa de densificação inicial a partir da formação de pescoços. Como consequência é formado um compacto mais resistente, contribuindo para o refinamento microestrutural alcançado na segunda etapa por uma temperatura mais alta.

O retardamento que ocorre neste início do processo de densificação provocado pela primeira etapa pode ocorrer devido à eliminação de partículas finas e pequenos poros associados a elas. Entretanto, temperaturas mais altas elevam rapidamente a taxa de compressão, proporcionando uma maior densidade final se comparado a um processo tradicional.

Chen e Wang (2000) desenvolveram outra metodologia de sinterização em duas etapas, que elimina o estágio final de crescimento do grão. Nesta técnica, o corpo de prova é submetido primeiramente a uma temperatura mais elevada visando adquirir uma densidade intermediária, por um curto intervalo de tempo e, em seguida, aplica-se uma temperatura mais baixa por um longo período de tempo para que ocorra a densificação.

Com a finalidade de atingir bons resultados através deste método, necessita-se obter uma densidade relativa de no mínimo 70% na primeira etapa de sinterização. O trabalho citado acima relaciona compactos de Y_2O_3 nanocristalino submetidos à temperatura inicial de $1310^\circ C$ por um tempo de 10 minutos e em seguida, a $1150^\circ C$, alcançando a densificação total após 20 horas de sinterização, apresentando tamanho de grão de 115 nm. (CHEN, WANG, 2000). Na sequência desta relevante contribuição científica, muitos trabalhos vêm utilizando esta técnica para sinterização de diversos materiais, como SiC (LEE *et al.*, 2003), $BaTiO_3$, Y_2O_3 , ferritas de Ni-Cu-Zn (WANG *et al.*, 2006), ZrO_2 e Al_2O_3 e seus compósitos (WANG, HUANG, WU, 2009).

Neste processo, a morfologia dos poros adquirida durante a primeira etapa é muito importante. A ideia da técnica é utilizar de forma eficiente a diferença cinética entre a difusão de contorno de grão e a migração deste. A densidade relativa mínima de 70% que deve ser obtida durante a primeira etapa preserva as junções triplas poro-grão e retarda a migração dos contornos de grão. Durante a segunda etapa de sinterização, as junções dos grãos e as junções de poro-contorno de grão têm maior energia de ativação para evitar a migração do contorno, mas a temperatura é alta o suficiente para difusão atômica por contorno de grão e por transporte de vapor. Quando os poros são subcríticos e a temperatura adequada na segunda etapa, a migração de contorno de grão é muito mais lenta do que a difusão por contorno de grão, e a densificação pode chegar a 100% sem crescimento de grão excessivo. O resultado final é o aumento da difusão por contorno de grão e eliminação da mobilidade de contorno de grão (LIU *et al.*, 1998). Esta técnica reforça a importância de uma densidade alta de empacotamento de partícula, o que é fortemente influenciado pelas características do material trabalhado e pelas etapas de processamento anteriores.

A escolha da temperatura e dos patamares utilizados na sinterização dos nanocompósitos estudados nesse trabalho foi baseada nos trabalhos publicados por GUIMARÃES *et al.*, 2009; PIERRI, 2011; CHINELATTO *et al.*, 2012, CHINELATTO *et al.*, 2014; OJAIMI *et al.*, 2014, em que se buscou obter nanocompósitos de Al_2O_3 contendo 5%vol ZrO_2 nanométrica com alta densidade e baixo crescimento de grãos. Além disso, uma das vantagens de se utilizar a sinterização em duas etapas, comparado a outros métodos não convencionais é devido a sua simplicidade, e com isso a possibilidade de usar sinterização sem pressão e obtenção de corpos de prova com diferentes tamanhos e formas.

3.3 Tribologia

O termo tribologia foi mencionado pela primeira vez por Jost (1966) e é uma palavra originada do grego “tribos” que significa atritar. Sendo assim, a tradução mais apropriada seria a ciência do atrito ou do desgaste. De acordo com a Enciclopedia of Tribology (KAJDAS; HARVEY; WILUSZ, 1990), tribologia é a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimentos relativos entre si e dos fenômenos que deles provém.

Superfícies interagindo impulsionam o estudo da tribologia, a qual envolve diversas áreas do conhecimento e tem aplicações importantes, como em operações industriais, equipamentos aeroespaciais e de transporte, dispositivos eletrônicos e em muitas outras aplicações em que movimentos relativos estão envolvidos (KHONSARI; BOOSER, 2017).

Embora o assunto tribologia seja muito mais amplo que apenas o atrito, este tem papel fundamental para os sistemas mecânicos. Para isso, entender as interações entre as superfícies é de extrema importância para a tribologia (SHIPWAY; HUTCHINGS, 2017)

De forma geral, o estudo tribológico visa minimizar e eliminar as perdas resultantes do atrito e do desgaste em materiais (BHUSHAN, 2002) e, deste modo, essa ciência envolve o estudo relacionado ao atrito, lubrificação e desgaste.

3.3.1. Atrito

O atrito é a resistência ou a força que se opõe ao movimento relativo entre dois corpos (BUSHAN, 2001; HALLIDAY; RESNICK, 1994). Essa força age de forma paralela à superfície de contato e deve-se à existência de rugosidades na superfície, as quais não são observadas macroscopicamente.

O atrito é recorrente de um tribossistema, o qual a estrutura consiste em 4 elementos: corpo, contra-corpo, meio interfacial e ambiente. Ainda que atrito e desgaste sejam as duas principais respostas do tribossistema e estejam relacionadas ao contato entre superfícies, a relação entre essas variáveis não se apresenta de forma simplificada.

Durante o desgaste e o deslizamento do par cerâmico ao ar seco pode ocorrer a redução do coeficiente de atrito, ou seja, a acomodação da superfície de contato no decorrer do deslizamento. Uma das consequências pode ser a redução do desgaste (HWANG; KIM; LEE, 1999). Além disso, outra possibilidade é o aumento do coeficiente de atrito por meio da propagação de trincas através de defeitos preexistentes na superfície de deslizamento, ou seja, eles podem aumentar com o aumento do deslizamento entre as superfícies em desgaste.

O atrito de um sistema pode ser reduzido a partir de lubrificação, pois é uma forma de distribuição de cargas do tribossistema, já que dessa maneira a carga não é somente suportada pelas asperezas da superfície de contato. Além disso, a lubrificação reduz as tensões de cisalhamento que atuam na superfície (BLENCOE; WILLIAMS, 1997; HUTCHINGS, 1992).

3.3.2. Lubrificação

A lubrificação é definida como a utilização de um fluido entre as superfícies com a finalidade de reduzir o atrito e o desgaste. Esse fluido forma uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movimentam entre si. Os lubrificantes podem ser encontrados de diversas formas: líquido, sólido, semisólido e gasoso. Na forma líquida tem-se a água como um lubrificante mais comum, além de diversos óleos. Já um lubrificante sólido pode ser o grafite, enxofre ou bissulfato de molibdênio. Um lubrificante semisólido pode ser a graxa ou vaselina. Por fim, o lubrificante gasoso seria qualquer tipo de gás do meio em que o material está inserido (HELMAN; CETLIN, 2005).

Se tratando de cerâmicas, moléculas de água adsorvidas através de um ambiente mais úmido são um lubrificante líquido que podem fornecer uma quantidade limitada de lubrificação. Além de que muitas reações triboquímicas podem ocorrer na presença de água, levando à formação de camadas superficiais hidratadas com forças de cisalhamento mais baixas que as dos materiais de origem, ou seja, as camadas da reação funcionam como películas de lubrificante sólidas (SASAKI, 1989; LANCASTER, 1990). Pode ocorrer também a remoção contínua de camadas de reação durante o deslizamento gerando superfícies extremamente lisas e finas, que são capazes de serem lubrificadas hidrodinamicamente mesmo em velocidades muito baixas de deslizamento (LANCASTER, 1990).

3.3.3. Desgaste

Uma das definições para o desgaste é este ser considerado como a perda de massa ou a ocorrência de modificações na geometria dos corpos em contato (BORTOLETO *et al.*, 2013). Esse desgaste resulta do movimento relativo entre superfícies acarretando também na perda progressiva do material da superfície de um corpo (MEDVEDOVSKI, 2001).

Quando os materiais trabalham em contato uns com os outros, estes se desgastam como resultado do atrito. Entretanto, cresce o número de pesquisas relacionadas com o aumento da resistência ao desgaste a fim de aumentar a vida útil do material (MEYVECI *et*

al., 2010). Testes do tipo pino-no-disco são os mais utilizados para avaliar o atrito e o desgaste em sistema tribológico.

Para estes testes, a superfície do material é muito importante. Topograficamente as superfícies de contato entre dois sólidos que interagem são classificadas em vales e picos, como pode ser observado na Figura 3.3.

Figura 3. 3 - Topografia de superfície em vales e picos.

Adaptado de: ZUM-GARH, K. H. Microstructure and wear of materials. Tribology series, v. 10, Elsevier, 1987.

Uma teoria simples para análise do desgaste foi originalmente proposta por Archard. Ele propôs uma equação (Equação 3.1) em que o desgaste é inversamente proporcional à dureza do material. Portanto, quanto maior a dureza, menor o desgaste (HUTCHINGS, 1992).

$$Q = \frac{k*P}{H} \quad (3.1)$$

Em que:

Q = volume de material removido pela distância de deslizamento entre as superfícies [m³/m];

P = carga normal aplicada [N];

k = constante;

H = dureza da superfície [Pa].

Ensaio de desgaste estudam a deterioração de um determinado material de forma acelerada, simulando longos períodos de utilização, porém com curtos períodos de experimento. Existem diversos tipos de ensaios de desgaste devido aos inúmeros tipos de comportamento dos materiais na prática. Mesmo utilizando técnicas de ensaio similares, os resultados obtidos por diferentes laboratórios não podem ser comparados, pois há variação de diversos parâmetros de execução do teste. Por isso é de extrema importância avaliar as condições exatas do ensaio para uma precisa comparação.

O desgaste é um fator de grande importância na vida útil de um material, pois pode causar a substituição antecipada deste, causando diversos prejuízos e problemas inesperados. Por isso, este fenômeno deve ser devidamente estudado para que haja aproveitamento adequado e com segurança do material em questão.

O desgaste envolve algumas variáveis como dureza, tenacidade, módulo de elasticidade, propriedades relacionadas à fadiga, estrutura e composição das superfícies de contato (STOETERAU, 2017). Alguns parâmetros também são importantes como rugosidade, perfil, camadas e falhas. A rugosidade é o parâmetro mais importante, pois através dela é possível classificar o quanto esta superfície é desviada em relação ao plano de uma superfície (ZUM-GARH, 1987; TEDESCO, 2010). A Figura 3.4 mostra um exemplo de perfil de rugosidade obtido para a alumina antes de ser desgastada.

Figura 3. 4 - Rugosidade para a alumina antes de sofrer o processo de desgaste.

Adaptado de: KATO, K. Wear of advanced ceramics. Proc. Conf. Wear of Materials, Atlanta, 1999.

A rugosidade pode ser medida através da rugosidade média (R_a) e a rugosidade quadrática média (R_q). A rugosidade R_a representa a média aritmética dos pontos de perfil de rugosidade em relação à linha média. R_q representa o valor médio quadrático dos desvios de

perfil de rugosidade da reta média. Esses valores são relativos ao comprimento de medição e análise. (ISO 4287, 2002).

O desgaste de um material também é dependente da carga aplicada, da velocidade de deslizamento, da temperatura ambiente, do tempo de contato, da geometria em contato, da lubrificação, das características da superfície do material como composição e rugosidade, assim como a quantidade de oxigênio presente (ELSEN; RAMESH, 2016).

A resistência às solicitações de desgaste não é propriedade intrínseca de um material, pois é característica do sistema ou equipamento específico, ao qual o componente está ligado mecanicamente e de cada meio operacional (JOST, 1966). A prevenção do desgaste acompanhada da minimização do coeficiente de atrito leva a sistemas tribológicos eficientes (BARATI *et al.*, 2015).

Antecipar o tipo de desgaste pelo qual o material será submetido é um grande desafio (BLAU, 1992). Há vários tipos de classificações para o desgaste com diferentes abordagens e submetidas a diversas condições. Porém, o desgaste dificilmente resulta da atuação de apenas um único mecanismo.

Simplificando a Equação 3.1 proposta inicialmente por Archard (ARCHARD; HIRST, 1956) e detalhando todas as variáveis, tem-se a Equação 3.2.

$$\frac{\Delta V}{s} = k \cdot \frac{L}{H} \quad (3.2)$$

Em que:

k = coeficiente de desgaste de um material;

ΔV = volume de desgaste produzido durante o deslizamento;

L = carga aplicada;

H = dureza;

s = distância de deslizamento.

Uma limitação do modelo de Archard é a determinação do coeficiente de desgaste, pois é obtido experimentalmente. Outro fator limitante que se observa é que o volume desgastado não depende da dureza e necessita de outras variáveis não encontradas na equação de Archard (SILVA; PINTAUDE, 2008).

A partir do modelo de Archard, tem-se a fórmula geral para o cálculo da taxa específica de desgaste W ($\text{mm}^3.(\text{N.m})^{-1}$), em ensaio deslizante, representada pela Equação 3.3 (TEDESCO, 2010).

$$W = \frac{\Delta V}{L.s} \quad (3.3)$$

Em que:

W = taxa específica de desgaste;

ΔV = variação do volume de desgaste produzido durante o deslizamento;

L = carga aplicada;

s = distância de deslizamento.

Através da Equação 3.3 observa-se que a carga e distância de deslizamento são inversamente proporcionais à taxa de desgaste.

3.4 Desgaste e seus mecanismos

O desgaste pode ser classificado em 4 tipos principais, como mostrado na Figura 3.5: adesivo, abrasivo, fadiga, triboquímico ou corrosivo. As superfícies dos materiais possuem irregularidades, conforme mostrado na Figura 3.4 e por isso o contato entre elas ocorre somente em alguns pontos. Isso faz com que a área real de contato seja apenas uma fração da área total aparente, o que faz com que as tensões nesta área sejam altas, podendo ultrapassar o limite de escoamento e formar uma união no material, chamada de adesão. Essa adesão depende das propriedades físicas e químicas dos materiais em contato, da força aplicada e da rugosidade (KELLER, 1963; KALPAKJIAN, 1995). Ramalho (1997) define que o desgaste por adesão ocorre por cisalhamento superficial ou destacamento de material por meio do

movimento relativo entre duas superfícies em contato que se desgastam devido a fragmentos soltos.

Figura 3. 5 - Principais mecanismos de desgaste.

Adaptado de: BHUSHAN, 2001.

O desgaste por abrasão ocorre quando partículas duras deslizam ou são forçadas contra uma superfície em relação à qual estão em movimento, provocando a remoção do material por corte ou arrancamento (RAMALHO, 1997). Existem dois processos que agem quando um abrasivo entra em contato com a superfície: sulco devido à deformação plástica (sem remoção de material) e remoção do material da superfície na forma de cavacos (WAINER; BRANDI; HOMEN, 1992). Geralmente 40% do material é removido por cavacos e o restante por deformação plástica (cisalhamento).

Outro tipo de mecanismo de desgaste é a fadiga. Este tipo de desgaste ocorre pela remoção de partículas destacadas por fadiga, que tem como causa as variações cíclicas de tensões aplicadas que provocam a iniciação e a propagação de trincas no material, ocasionando desprendimento de partículas (KAJDAS, 1990).

De acordo com a norma DIN 50320, um dos tipos de desgaste é aquele que ocorre por reação triboquímica. Este desgaste ocorre por remoção de material ou degradação de suas propriedades, devido à ação química ou eletroquímica em meios agressivos, ou pela remoção de material por meios mecânicos através de reação química (ZUM GAHR, 1987). Este desgaste pode ser caracterizado também pelo contato entre duas superfícies que reagem com o

ambiente fazendo com que haja a formação de uma camada superficial com composição diferente do composto em sua forma original. A nova camada é denominada de tribofilme (BHUSHAN, 2001; BHUSHAN, 2002; BAYER, 2004).

Os tribofilmes formados na alumina, por exemplo, são como uma camada protetora que alisa a superfície diminuindo a taxa de arrancamento de grão e o atrito (ADACHI; KATO, 2000). Isso faz com que a alumina reaja com a umidade do ar formando hidróxidos de alumínio em pressões moderadas e altas temperaturas, as quais são situações recorrentes de desgaste (AJAYI; LUDEMA, 1990; GEE, 1992). Para a formação de um filme de hidróxido necessita-se de detritos de alumina formados provavelmente por fragmentos de partículas oriundas do processo de desgaste por fadiga ou abrasão, por exemplo. Esses detritos são submetidos a altas pressões e temperaturas ao passar pela superfície deslizante preenchendo assim as depressões desta. Por consequência, ocorre a formação de um filme, alisando a superfície (GEE, 1992). Nos materiais cerâmicos essa camada funciona como proteção à superfície. A Figura 3.6 mostra o procedimento de formação do filme de hidróxido de alumínio.

Figura 3. 6 - Formação do filme de hidróxido.

Adaptado de: GEE, M.G. The formation of aluminum hydroxide in the sliding wear of alumina. Wear, v. 153, p. 201 - 227, 1992.

Contudo, Budinski (1988) também classifica o desgaste em quatro categorias: adesão, abrasão, erosão e fadiga superficial e suas subdivisões (Figura 3.7). Houve inclusão do desgaste por erosão com relação a classificação feita por Bhushan (2001). O desgaste por erosão é quando ocorre a perda de material da superfície causada por impactos cíclicos através de pequenas partículas sólidas. Nesse tipo de desgaste, partículas duras dispersas em gás, líquido ou fluido se chocam mecanicamente com a superfície. Por sua vez, ele é notado através da redução ou afinamento de componentes, marcas macroscópicas no sentido da linha de fluxo do fluido do sistema e aumento da rugosidade da superfície (ASM INTERNACIONAL, 1992).

Figura 3. 7 - Classificação do desgaste e suas subdivisões.

Fonte: BUDINSKI, K.G. Surface engineering for wear resistance. Prentice Hall, 1988.

A norma DIN 50320 também classifica os mecanismos de desgaste em quatro categorias: adesão, reação triboquímica, fadiga superficial e abrasão.

3.4.1 Tipos de ensaios de desgaste

Com relação aos ensaios de desgaste deslizantes existem diversos tipos e por isso a grande dificuldade em na padronização e na escolha do tipo a ser utilizado. Deve ser levado em consideração as dimensões dos corpos de prova, parâmetros utilizados e dimensões dos

corpos a serem ensaiados. Por isso, o desgaste do material depende do processo a ser utilizado. Portanto, para se comparar os resultados, deve-se utilizar o mesmo teste tribológico, pois cada ensaio possui variáveis críticas e mecanismos de desgaste diferentes.

A Figura 3.8 mostra os tipos de ensaio deslizantes.

Figura 3. 8 - Tipos de ensaios deslizantes.

Adaptado de: BRENDDEL, H. Wissenspeicher Tribotechniks Schmierstoffe – Gleit – Roll und Walzpaarungen – Schmiereinrichtungen. V. 2. Auflage, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1988.

Tendo em vista cada um dos ensaios é possível classificar a finalidade de aplicação de cada um deles. O eixo rotativo deslizante entre dois prismas e o eixo rotativo deslizante entre duas cascas são empregados no teste de lubrificantes, já o cilindro entre dois roletes é utilizado na averiguação de danificações superficiais. Os ensaios do pino no anel e do rolete no disco são realizados para se medir o desgaste, além avaliação da relação entre material e lubrificante. O ensaio de pastilha no disco é utilizado para se medir o desgaste e o de dois discos utiliza-se para medir o desgaste por rolamento e deslizamento. Os ensaios pino-no-disco, disco-no-disco, pastilha e quatro esferas medem o desgaste e o atrito (BRENDDEL, 1988).

Em vista disso, o ensaio pino-no-disco é utilizado com maior eficiência para determinação simplificada de parâmetros importantes, além de ser mecanicamente mais completo, pois envolve mudanças na rugosidade, detritos de desgaste, formação de filmes triboquímicos entre outros (BLAU, 1997).

3.4.2 Regimes de desgaste

Os regimes de desgaste são classificados em moderado e severo (ARCHARD; HIRST, 1956) e eles dependem das condições tribológicas como carga, velocidade de deslizamento, dureza, umidade relativa, entre outros.

O regime de desgaste é classificado de acordo com a taxa de desgaste (W) e com a rugosidade da superfície desgastada (KATO, 1999). Existe uma faixa de transição entre os regimes de desgaste. Abaixo dessa faixa de transição, ou seja, valores menores que $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, são considerados como regime moderado e acima dessa faixa são considerados como severo. (ADACHI; KATO; CHEN, 1997). Alguns estudos mostram que a faixa de valores para que o regime se enquadre na classificação de transição deve ser de $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ a $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ (PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004).

O desgaste moderado caracteriza-se pela formação de *debris* constituídos predominantemente por óxidos e sendo assim também é conhecido como desgaste oxidativo. Esse tipo de desgaste faz com que haja a formação de um filme conhecido como tribofilme, o qual reduz a taxa de desgaste, tornando a superfície desgastada com aspecto ligeiramente polido. Por sua vez, o regime de desgaste severo caracteriza-se pela formação de partículas maiores devido à fratura e com superfície de aspecto rugoso. Quando o material se encontra neste tipo de desgaste ele é considerado menos resistente (ADACHI; KATO; CHEN, 1997).

Debris oriundos do desgaste oxidam-se facilmente e o desgaste pode ser modificado de acordo com a aderência dessas partículas na superfície, tornando o regime moderado. Então, a remoção dos *debris* faz com que a transição do regime severo para o moderado não ocorra, pois não haverá a formação de um filme, não alisando a superfície. Dessa maneira, ao remover as partículas de desgaste acumuladas na superfície, observa-se a transição acelerada para o desgaste severo (HIRATSUKA; MURAMOTO, 2005).

Os regimes de desgaste também são atrelados às condições de ensaio. Força e velocidade são fatores muito importantes na determinação do tipo de desgaste (BOWDEN; TABOR, 1950). O aumento da força ocasiona altas pressões de contato o que causa grandes danos mecânicos. A temperatura superficial e o calor dissipado por atrito são influenciados pela força e pela velocidade de deslizamento (HUTCHINGS, 1992).

A força e o desgaste são fatores proporcionais entre si (BURWELL; STRANG, 1952). Foi constatado que aumentando a força aplicada em pinos com durezas elevadas, foi possível obter menor desgaste. Esses autores sugeriram então que com baixas forças aplicadas ocorre a deformação plástica com rugosidades isoladas. Já para altos valores de forças aplicadas, a superfície torna-se mais rugosa no contato, aumentando a deformação plástica e o desgaste (BURWELL; STRANG, 1952).

A formação de filmes óxidos na superfície reduzem o desgaste no material estudado. Durante os primeiros instantes de um desgaste o contato é rugoso, porém ao longo do deslizamento ocorrem reações químicas para a formação de filmes óxidos próximos a superfície, além do aumento da temperatura devido ao aquecimento por atrito (HIRST; LANCASTER, 1956). Esta temperatura depende da velocidade de deslizamento e dos materiais utilizados. (QUINN, 2002; ZUM-GARH, 1987). A mudança entre os regimes de desgaste moderado para severo pode ocorrer devido à quebra do filme óxido que se forma na superfície de contato entre os corpos no decorrer do processo de desgaste.

A transição do regime de desgaste depende da força aplicada, da velocidade e do tempo de deslizamento (LIM; ASHBY; BRUNTON, 1987). Todavia, os regimes severo e moderado podem permutar dependendo da velocidade. O regime moderado também pode resultar da formação de óxidos na superfície, tornando-a menos rugosa, reduzindo assim o desgaste.

Outro fator importante é a distância de deslizamento, pois existe uma distância crítica para ocorrer a transição de desgaste em determinados valores de força e velocidade. Por isso, pode ser que no momento de interrupção do processo de desgaste, a presença do filme óxido não possa ser observada ou até mesmo tenha sido eliminada.

A superfície também pode ser utilizada para determinação do tipo de desgaste através do perfil que ela apresenta após ser submetida a esta condição. Um exemplo disso pode ser apresentado na Figura 3.9, que ilustra a rugosidade inicial da alumina (a); a superfície desgastada em regime moderado (b); a superfície desgastada em regime severo (c). A partir desta figura é possível perceber o alisamento da superfície para o regime de desgaste moderado, se comparado com os outros perfis de rugosidade apresentados para a alumina (KATO, 1999).

A Figura 3.9 (b) exemplifica um período de *running-in* para a alumina através do perfil da rugosidade. Esse período denominado *running-in* acontece no início da interação entre duas superfícies em contato, pois ocorre uma variação desta área de contato e, portanto, uma acomodação entre as superfícies. Com isso, ocorre uma instabilidade no valor da força de atrito. Isso ocorre devido às superfícies deslizantes atingirem uma rugosidade superficial de equilíbrio, ou seja, ocorre o estabelecimento de uma área de contato praticamente constante, o que tem por consequência uma força de atrito também constante (MCFARLANE, 1950).

Figura 3. 9 – Rugosidade para a alumina: (a) superfície inicial, (b) superfície desgastada em regime moderado e (c) superfície desgastada em regime severo.

Adaptado de: KATO, K. Wear of advanced ceramics. Proc. Conf. Wear of Materials, Atlanta, 1999.

3.4.3 Mapas de desgaste

Os mapas de desgaste foram desenvolvidos para ilustrar as complexas interações entre os parâmetros de operação, o meio ambiente e os mecanismos de desgaste. Com isso, estes mapas têm a finalidade de serem guias para uma correta seleção e comportamento dos materiais submetidos ao desgaste. Eles atuam auxiliando o desgaste tribológico na obtenção de parâmetros adequados de ensaio. A variação dos parâmetros operacionais como, por exemplo, velocidade de deslizamento e carga aplicada modificam a taxa de desgaste dos materiais, possibilitando a construção de mapas de desgaste (HSU; SHEN, 1996).

Uma teoria importante com relação aos corpos que estão em contato e que auxilia na construção de mapas de desgaste é a Teoria de Hertz. Ela consiste no contato entre corpos elásticos de dimensões semi-infinitas, homogêneos e isotrópicos. Esse conceito é aplicado a materiais cerâmicos na análise e caracterização da fratura e deformação (FERREIRA, 2001). As tensões segundo essa teoria são utilizadas porque a área de contato é muito menor que a dimensão do corpo (área de contato real), assim essa área sofre variação em cada ciclo do movimento ou interação.

Estes mapas tridimensionais mostram que a velocidade de deslizamento, a taxa de desgaste e a carga são parâmetros dependentes entre si. Assim, esses mapas permitem que se possa escolher um ponto e obter prontamente os valores dos dois outros parâmetros desejados. Na Figura 3.10, em específico, pode-se perceber grande dependência da alumina com relação à carga aplicada. O aumento da taxa de desgaste é rápido à medida que ocorre o aumento da carga aplicada em baixas velocidades e com isso há mudanças abruptas (aumento da taxa e mudança na topografia) de carga e velocidade, criando faixas de transições estreitas entre os regimes de desgaste. Regiões de transição são muito importantes no campo da engenharia, pois auxilia na execução de projetos e previne a falha antecipada dos materiais.

A partir dos mapas de desgaste é possível um “fatiamento” originando um gráfico bidimensional com a finalidade de obter diagramas de transição com informações diversas como velocidade, carga ou qualquer outro parâmetro presente no sistema de desgaste, os quais mostram os valores em que o material deixa de estar no regime moderado e passa para o regime de transição (HSU; SHEN, 1996).

A Figura 3.10 representa o mapa de desgaste para alumina em deslizamento ao ar seco.

Figura 3. 10 - Mapa de desgaste para alumina em deslizamento ao ar seco.

Adaptado de: HSU, S. M.; SHEN, M. C. Ceramic wear maps. Wear, v. 200, p.154 - 175, 1996.

Dessa forma, um diagrama de transição pode ser interpretado da seguinte maneira: em um determinado ponto do gráfico têm-se valores de carga e velocidade e se este ponto estiver abaixo da linha de transição, o material encontra-se em regime moderado. Do mesmo modo, se o ponto pré-determinado estiver acima da linha de transição, este se encontra em um regime severo de desgaste, ou seja, o material não é resistente ao desgaste nestas condições.

A Figura 3.11 mostra um diagrama de transição para a alumina em deslizamento em duas condições ambientais: (a) ar seco (umidade relativa do ar de aproximadamente 50%) e (b) água. Nesses diagramas a zona de transição é claramente percebida, além de poderem ser

utilizados também como guias para seleção de materiais, pois é possível comparar o comportamento de diversos materiais de acordo com a transição. Para isso, pode-se traçar linhas de contorno de diferentes materiais em um mesmo gráfico. Sendo assim, se um determinado ponto de carga e de velocidade estiver abaixo da linha de contorno, o material encontra-se em regime moderado e, portanto, é resistente ao desgaste em condições e parâmetros similares àquelas em que o gráfico foi plotado.

A Figura 3.12 mostra o diagrama de transição em ar seco para quatro tipos de materiais cerâmicos diferentes (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 e Y-PSZ) mostrando a região da transição do desgaste moderado para severo (HSU; SHEN, 1996). Os sentidos das flechas indicam a região de regime moderado. Observa-se então que a alumina é o material que possui a maior área abaixo da curva relacionada à região moderada, isto porque ela possui uma vasta combinação de carga e velocidade para que o material ainda seja considerado resistente ao desgaste. Assim sendo, é possível comparar e selecionar o material mais adequado para determinada aplicação desejada, se as condições de ensaio forem semelhantes àquelas utilizadas na realização do ensaio.

Figura 3. 11 - - Diagrama de transição para a alumina em deslizamento em: (a) ar seco e (b) água.

Adaptado de: HSU, S. M.; SHEN, M. C. Ceramic wear maps. Wear, v. 200, p.154 - 175, 1996.

Figura 3. 12 - Diagrama de transição em ar seco para 4 tipos de materiais cerâmicos diferentes (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 e Y-PSZ).

Adaptado de: HSU, S. M.; SHEN, M. C. Ceramic wear maps. Wear, v. 200, p.154 - 175, 1996.

3.5 Ensaio de desgaste do tipo pino-no-disco

Os ensaios mais utilizados para testes a seco em materiais cerâmicos são pino ou esfera no disco (ANDERSON; BLOMBERG, 1993), sendo utilizado de acordo com a norma ASTM G99-04 e a Equação de Archard.

Esse tipo de ensaio utiliza um pino ou esfera com extremidade arredondada e um disco plano. O pino ou esfera é posicionado perpendicularmente ao disco. O equipamento utiliza garras que prendem o pino ou esfera. Durante o ensaio, o pino é pressionado contra o disco com uma carga previamente especificada (ASTM G99, 2004).

Os resultados de desgaste são relatados como perda de volume em milímetros cúbicos para o pino e para o disco separadamente. O desgaste é medido através das dimensões lineares ou pesagem de ambas as amostras antes e depois do ensaio. A alteração na forma ou no comprimento do pino, na profundidade ou na mudança de forma do disco (em milímetros) é determinada por diferentes técnicas. As medidas lineares de desgaste são convertidas em medidas volumétricas (milímetros cúbicos) usando as relações geométricas adequadas. Na prática, as medidas lineares de desgaste são utilizadas com frequência, pois a perda de massa geralmente é muito pequena para que se possa medir com precisão. Ao medir a perda de

massa, este valor é convertido em perda de volume (em milímetros cúbicos) usando o valor apropriado para a densidade da amostra (ASTM G99, 2004).

O desgaste obtido geralmente depende de diversos fatores como carga aplicada, características do equipamento, velocidade de deslizamento, meio ambiente e das propriedades dos materiais. Os valores finais encontrados para qualquer teste de desgaste podem prever uma classificação relativa para diversas combinações de materiais. (ASTM G99, 2004).

Este tipo de teste não garante exata previsão da taxa de desgaste de um determinado material em condições diferentes das do teste, pois o método de ensaio pino-no-disco não tenta duplicar exatamente todas as condições que podem ser experimentadas no ensaio (por exemplo; lubrificação, carga aplicada, pressão, geometria de contato, remoção de detritos de desgaste e presença de ambiente corrosivo (ASTM G99, 2004).

A Figura 3.13 mostra uma representação esquemática do ensaio do tipo pino-no-disco. Este tipo de ensaio envolve transferência de materiais entre as superfícies de contato, detritos, formação de tribofilme e crescimento de trincas superficiais (BRENDDEL, 1988). Para a realização deste ensaio utiliza-se um disco plano que rotaciona à velocidade constante e o contra-corpo encontra-se fixo e se apoia sobre o disco, formando um círculo com diâmetro constante. Durante o ensaio, a carga normal e a velocidade mantêm-se constantes, enquanto a força tangencial de fricção é medida por um sensor durante a realização do ensaio (TOMÁS, 2010). Na Figura 3.13 os termos F representam força, d é o diâmetro do pino semiesférico, D é o diâmetro do disco plano e w é a rotação deste disco.

Esse ensaio pode ser aplicado a uma grande variedade de materiais. A única exigência é que as amostras possam ser preparadas com dimensões bem definidas e que elas consigam suportar as tensões impostas durante o teste, sem falha ou flexão excessiva. Os materiais submetidos a este tipo de ensaio devem ser detalhadamente descritos de acordo com suas dimensões, acabamento da superfície, tipo de material, forma, composição, microestrutura, tratamentos de transformação e dureza (ASTM G99, 2004).

A superfície do pino deve ser cilíndrica ou com forma esférica com diâmetros que variam de 2 a 10 mm. O disco deve apresentar diâmetros que variam entre 30 a 100 mm e ter uma espessura em uma faixa de 2 a 10 mm. Já a rugosidade da superfície deve ser de $0,8 \mu\text{m}$, pois superfícies muito ásperas dificultam a medição da marca de desgaste. Alguns cuidados devem ser tomados na preparação da superfície, pois estes podem alterar o resultado significativamente e alguns testes exigem até mesmo uma preparação especial da superfície (ASTM G99, 2004).

Figura 3. 13 - Representação esquemática de um ensaio do tipo pino-no-disco.

Adaptado de: ASTM G99-04. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. American Society for Testing and Materials. ASM Society: Estados Unidos, p.5, 2004.

Os parâmetros utilizados no teste e já comentados brevemente são: carga aplicada, velocidade de deslizamento, distância de deslizamento, temperatura e atmosfera. A velocidade é medida entre as superfícies de contato e a distância é aquela somada durante o deslizamento. A temperatura é medida próxima a área de desgaste obtida, assim como a atmosfera ao redor também é mensurada, como, por exemplo, a atmosfera do ambiente em que está sendo realizado o ensaio, a umidade relativa, utilização de argônio, lubrificantes, etc (ASTM G99, 2004).

A reprodutibilidade dos testes do tipo pino-no-disco depende da homogeneidade do material, do equipamento e do cuidado do operador ao realizar o teste, pois algumas variações podem relatar resultados indesejados dificultando a classificação desejada do material (ASTM G99, 2004).

Neste contexto, o desgaste de alumina com inclusões de 5% de zircônia utilizando o ensaio do tipo pino-no-disco com parâmetros de carga aplicada e velocidade de deslizamento ainda não foi explorado de forma abrangente pela literatura. Diante disso, houve comparação com a alumina (TEDESCO, 2010), implicando na verificação do comportamento destes materiais frente ao desgaste.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios realizados nesse trabalho foram conduzidos de forma a caracterizar o desgaste dos nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de zircônia, variando parâmetros de carga e velocidade, até atingir o regime de transição, entre a região do desgaste severo e a do moderado. Para evitar um número elevado de ensaios, foi determinado um valor de carga e outro de velocidade para início dos testes, baseado em valores já conhecidos para a alumina (TEDESCO, 2010). Logo em seguida realizou-se a caracterização do regime a fim de se definir os valores para o próximo ensaio.

Primeiramente preparou-se pós de alumina com inclusões nanométricas de zircônia. Em seguida, estes pós previamente preparados foram conformados em forma de pinos cilíndricos e utilizados como corpos de prova. Posteriormente, estes corpos de prova foram calcinados, sinterizados e caracterizados. Os discos utilizados foram produzidos pela empresa Saint-Gobain Cerâmicas e Plásticos.

Os ensaios de desgaste foram conduzidos em um tribômetro do tipo pino-no-disco. Os corpos de prova com superfícies desgastadas foram caracterizados por microscopia óptica e calculada a taxa de desgaste. Estes pinos foram submetidos a microscopia confocal, além da realização de repetições para determinação precisa do regime de desgaste e esclarecimento daquelas que apresentaram resultados divergentes ou aquelas que se enquadraram a dois regimes de desgaste simultaneamente.

A Figura 4.1 mostra esquematicamente um resumo das etapas que foram conduzidas nesse trabalho.

Figura 4. 1 – Fluxograma resumido das etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho .

4.1 Preparação dos pós de alumina com inclusões nanométricas de zircônia

O procedimento de preparo do pó de alumina contendo 5% em volume de zircônia foi baseado em estudos realizados anteriormente, pelo grupo de trabalho onde esse projeto está inserido (GUIMARÃES *et al.*, 2009; PIERRI, 2011). Primeiramente houve o preparo de suspensão de alumina Al_2O_3 comercial, AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão (pureza 99,995%, diâmetro médio de partícula 0,2 μm e área superficial específica de 13,6 m^2/g). Para isso, a alumina foi colocada em um moinho de bolas por 14 horas usando um frasco de polipropileno e bolas e zircônia de 5 mm de diâmetro com relação bola-material de 2:1. Foi utilizado como dispersante 0,2% em peso de ácido 4 – aminobenzóico (PABA, Vetec Química Fina Ltda), em meio alcoólico (álcool etílico PA, Labsynth – Produtos para Laboratório LTDA). Para melhorar a sinterabilidade e diminuir o crescimento de grãos foi adicionado 100 ppm de óxido de magnésio na forma de cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Labsynth – Produtos para Laboratório LTDA).

Em seguida, o pó de zircônia nanométrica ZrO_2 , Nanostructured & Amorphous Materials Inc., MA-USA (pureza 99,9%, tamanho médio de partícula de 30 à 65 nm) foi desaglomerado em um moinho de bolas em meio alcoólico por 12 horas usando a relação bola-material de 5:1, em um frasco de polipropileno com 0,5% em peso de PABA como dispersante.

Após o preparo das suspensões de alumina e de zircônia, foi realizada uma mistura destas através do cálculo de 5% em volume da suspensão de zircônia em alumina e levada ao moinho de bolas usando a relação bola-material de 2:1 por 10 horas. Em seguida, foi utilizado como lubrificante 0,5% em peso de ácido oleico (Vetec Química Fina Ltda) na mistura das suspensões e a mesma foi levada ao moinho de bolas por 2 horas.

A secagem da suspensão final foi realizada utilizando-se um fluxo de ar no qual havia agitação da mesma a cada 30 minutos, visando evitar a formação de aglomerados. Em seguida, os pós foram passados em uma peneira de malha 80 mesh (abertura 180 μm) visando eliminar os pequenos aglomerados de pó, formados durante a secagem.

4.2 Conformação dos corpos de prova em formato de pinos cilíndricos de alumina-zircônia

Os corpos de prova de alumina-zircônia foram conformados na forma de pinos cilíndricos com extremidade semiesférica em molde de aço lubrificado com calota esférica e

dimensões de 10,85 mm de altura, 6,60 mm de diâmetro do cilindro e 2,75 mm de raio da calota, utilizando prensagem uniaxial com pressão de 50 MPa, seguido de prensagem isostática com 200 MPa, conforme ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4. 2 - Ilustração do pino cilíndrico com extremidade semiesférica.

Fonte: próprio autor

4.3 Calcinação e sinterização dos corpos de prova

Os corpos de prova cilíndricos foram calcinados e sinterizados em um forno da marca CM Inc. – Rapid Temperature Furnaces, modelo CM-1700, EUA. A calcinação foi realizada à 500 °C/2h usando taxa de aquecimento de 2 °C/min, para a eliminação dos componentes orgânicos, oriundos dos aditivos de processamento, e sinterizados ao ar em um forno elétrico usando taxa de aquecimento 10 °C/min em dois patamares 1050 °C/1h e 1500 °C/2h, visando inibir o crescimento acelerado dos grãos nos estágios finais de sinterização a partir dos patamares usados (CHINELATTO *et al.*, 2012).

4.4 Caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova foram caracterizados a partir das medidas de densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura, medidas da distribuição e tamanho médio dos grãos, difração de raios-X, microdureza Vickers, rugosidade superficial e microscopia confocal.

4.4.1 Densidade a verde

A medida da densidade a verde foi realizada usando a equação 4.1.

$$\delta = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Em que:

m = massa do corpo [g];

v = volume do corpo de prova [cm³].

O volume do corpo de prova foi aproximando ao volume de um cilindro e por isso a área deste foi calculada através da equação 4.2.

$$V = \pi * r^2 * h \quad (4.2)$$

Em que:

r = raio do pino [cm²];

h = altura do pino [cm].

4.4.2 Densidade aparente

A densidade aparente (DA) foi realizada utilizando o método de imersão em água, baseado no princípio de Archimedes, utilizando a Equação 4.3.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_i \quad (4.3)$$

Em que:

M_s : massa do corpo de prova seco;

M_u : massa do corpo de prova após permanecer imerso em água durante 24 horas;

M_i : massa do corpo de prova imerso em água;

ρ_i : é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

As medidas das massas foram feitas em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g.

4.4.3 Densidade aparente expressa em porcentagem de densidade teórica

A determinação da densidade aparente pode ser representada em porcentagem de densidade teórica (%DT) do nanocompósito usando a equação 4.4.

$$\%DT = \left(\frac{D_A}{\delta_t} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Em que:

D_A = densidade aparente;

δ_t = densidade teórica.

Para o cálculo da densidade teórica (δ_t) da alumina-zircônia utilizou-se valores de densidade da alumina de 3,98 g/cm³ e para a zircônia de 5,68 g/cm³. Para isso, utilizou-se a Equação 4.5.

$$\delta_t = (X_A \cdot \rho_A) + (X_B \cdot \rho_B) \quad (4.5)$$

Em que:

ρ_A = densidade do material A;

ρ_B = densidade do material B;

X_A = porcentagem do material A;

X_B = porcentagem do material B.

4.4.4 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural dos corpos de prova sinterizados foi realizada em superfícies polidas e atacadas termicamente utilizando microscópio de varredura de alta resolução (Philips, modelo: XL-FEG). Para isso, os corpos de prova foram embutidos em resina e polidos em politriz automática Büheler, modelo Minimet, com pastas de diamante de diâmetro médio de partículas decrescente de 15, 9, 6, 3 e 1 µm. Em seguida, os corpos de

prova foram atacados termicamente usando taxa de aquecimento de 10 °C/min em temperatura de 50 °C abaixo da temperatura de sinterização durante 10 minutos para que os contornos de grão fossem evidenciados.

Para a construção de histogramas de distribuição de tamanho de grãos foram realizadas medidas obtidas através de 5 imagens de diferentes regiões dos corpos de prova por MEV e tratadas no software *Image J*, delimitando os contornos de grãos. Com isso, construiu-se um gráfico de frequência *versus* intervalos de tamanho. A frequência é dada pelo número de grãos dentro de uma faixa de tamanho, que é normalizado pelo número total de grãos contados na amostra. Além disso, foi realizada o difratograma de Raios-X do nanocompósito Al₂O₃-5% vol ZrO₂ para avaliar a zircônia tetragonal ou monoclínica.

4.4.5 Microdureza Vickers

Para as medidas de microdureza é necessário avaliar a marca da impressão em formato de um losango de base quadrada e a carga aplicada através do ensaio de microdureza Vickers. As superfícies dos corpos de prova analisados foram polidas usando o procedimento apresentado no item 4.4.4. Foram realizadas 10 impressões nos corpos de prova em um microdurômetro Digital Microhardness Tester FM com indentador de diamante (ângulo de 136°) da marca Büheler. A carga utilizada foi de 300 gf (2,94 N). Os resultados de dureza são obtidos automaticamente pelo equipamento que utiliza a Equação 4.6.

$$Hv = \frac{1,8544 \times P}{b^2} \quad (4.6)$$

Em que:

Hv = dureza Vickers;

P = carga aplicada [kgf];

b = tamanho da marca feita no corpo de prova [mm].

4.4.6 Tenacidade à fratura

Para as medidas de tenacidade utilizou-se a técnica de indentação a qual baseia-se nas fissuras que se formam quando o material é submetido a uma carga excessiva e a ocorrência de trincas nas extremidades da impressão. Através da medida do comprimento dessas trincas é possível avaliar o grau de tenacidade à fratura do material.

Foram realizadas 10 impressões nos corpos de prova em um microdurômetro Digital Microhardness Tester FM com indentador de diamante (ângulo de 136°) da marca Büheler. A carga utilizada foi de 2000 gf (19,6 N).

O cálculo do valor de tenacidade à fratura foi determinado pelo K_{IC} de cada impressão (ANTIS *et al.*, 1981) para os nanocompósitos de alumina-zircônia usando módulo elástico da alumina (380 MPa) e da zircônia (205 MPa), em função da porcentagem usada para cada corpo de prova.

O comprimento de cada trinca foi medido com auxílio de um microscópio eletrônica de varredura (MEV) de marca HITACHI TM 3000. As análises foram realizadas em corpos de prova atacados termicamente. A Figura 4.3 ilustra a medida de comprimento da trinca obtida a partir do centro de indentação, possibilitando o cálculo da tenacidade.

Figura 4. 3 - Medida de comprimento de trinca.

Fonte: próprio autor.

O valor de K_{IC} foi calculado de acordo com a equação 4.7.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (4.7)$$

Em que:

K_{IC} = tenacidade à fratura do material [MPa.m^{1/2}];

E = módulo elástico [GPa];

H = dureza [GPa];

P = carga aplicada [kgf];

c = comprimento da trinca [m].

Existem diversas equações para o cálculo da tenacidade à fratura, porém esta engloba os parâmetros desejados para o tipo de material analisado.

4.5 Ensaios de desgaste

Primeiramente, os corpos de prova foram limpos em ultrassom (em álcool etílico 96°GL e acetona PA) para garantir uma superfície livre de sujeiras oriundas do processamento e do manuseio. Em seguida, estas foram secas em estufa a 100°C por aproximadamente duas horas.

O ensaio de desgaste foi conduzido em um equipamento do tipo pino-no-disco (Plint TE-67) representado pela Figura 4.4. O intervalo de velocidade utilizado foi de 0,1 à 1,2 m/s, já para a carga foi de 2 à 100 N.

Figura 4. 4 - Equipamento Plint TE-67 utilizado para o ensaio de desgaste.

Fonte: próprio autor.

O volume desgastado foi obtido pelo método geométrico através da medida do diâmetro da circunferência obtida pela cicatriz de desgaste, calculado através das Equações 4.8.e 4.9.

$$\Delta V = \left(\frac{\pi h}{6} \right) \times \left[\frac{3d^2}{4} + h^2 \right] \quad (4.8)$$

$$h = r - \left[r^2 - \frac{d^2}{4} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Em que:

d = diâmetro da cicatriz de desgaste na região da semiesfera;

r = raio da semiesfera no pino (2,75 mm).

A partir da equação de Archard foi calculada a taxa específica de desgaste W por meio do volume desgastado ΔV , usando a equação 4.10.

$$W = \frac{\Delta V}{L.s} \quad (4.10)$$

Em que:

W = taxa específica de desgaste [$\text{mm}^3/\text{N.m}$];

ΔV = variação do volume de desgaste produzido durante o deslizamento [mm^3];

L = carga aplicada [N];

s = distância de deslizamento [m].

Os discos (contra-corpos) utilizados no ensaio pino-no-disco foram produzidos pela Saint Gobain Cerâmicas e Plásticos – divisão Cerâmicas Especiais, Vinhedo – São Paulo - SP. As matérias primas utilizadas na preparação desses discos foram principalmente aluminas comerciais de alta pureza.

Os discos foram retificados em retífica plana. Eles apresentaram rugosidade média de $0,25 \pm 0,08 \mu\text{m}$ e rugosidade quadrática média de $0,61 \pm 0,10 \mu\text{m}$.

4.6 Microscopia óptica

As imagens usadas para o cálculo da cicatriz de desgaste foram obtidas em um microscópio óptico (Olympus BX41M-LED) com câmera fotográfica acoplada e as medidas do diâmetro da cicatriz de desgaste foram realizadas através do software *Image J*. Os parâmetros de carga e velocidade de deslizamento foram estabelecidos de acordo com os testes iniciais e realizados com umidade do ar e temperaturas ambientes de $50 \pm 5\%$ e $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Os testes iniciais foram obtidos estabelecidos a partir de valores já realizados para a alumina (TEDESCO, 2010) de forma a traçar um plano de estudo para a realização dos ensaios subsequentes.

4.7 Microscopia confocal

Após análise realizada nas imagens obtidas pelo microscópio óptico e o cálculo da taxa específica de desgaste, foi realizada a análise usando microscopia confocal nos corpos de prova que apresentaram divergências com relação aos resultados, ou que se adequaram a dois regimes de desgaste simultaneamente. Para isso, estes corpos de prova foram submetidos a análises usando microscopia confocal, em que se obteve valores numéricos de rugosidade média e de rugosidade quadrática média, além de gráficos representando os perfis de rugosidades.

Foram realizadas as médias das rugosidades por meio de 3 pontos em 3 imagens obtidas da microscopia confocal da superfície desgastada.

4.8 Construção do diagrama de desgaste

Para construção do diagrama de desgaste, os corpos de prova foram ensaiados em triplicata até atingir o regime de transição entre a região do desgaste severo e a do moderado. Para evitar um elevado número de ensaios, determinou-se um valor de carga e outro de velocidade para se dar início aos testes, com base nos valores da alumina encontrados na literatura (TEDESCO, 2010). Em seguida, realizou-se a caracterização do regime com auxílio do microscópio óptico e auxílio do software *Image J*. Com isso, foi possível calcular o desgaste e plotar velocidade de deslizamento *versus* carga. Sendo assim, foi possível prosseguir com os testes plotando os dados de desgaste obtidos através dos ensaios.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão, os resultados serão apresentados em dois tópicos. Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização da matriz de alumina contendo 5% de inclusões nanométricas de zircônia e posteriormente, os resultados de desgaste.

5.1 Caracterização dos corpos de prova de alumina contendo 5% em volume de inclusões de zircônia

A Figura 5.1 mostra imagens dos corpos de prova de alumina contendo 5% de inclusões nanométricas de zircônia, com formato de pino com extremidade semiesférica.

Figura 5. 1 – Imagens do pinos utilizados.

Fonte: próprio autor.

Os valores de densidade a verde (DV) e de densidade aparente (dados em porcentagem de densidade teórica) para os corpos de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 foram de $59,08 \pm 0,36\%$ e $98,12 \pm 0,26\%$, respectivamente. O valor de densidade teórica utilizado foi de $4,065 \text{ g/cm}^3$.

A Figura 5.2 (a) e (b) apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente do corpo de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

Figura 5. 2 – Micrografia obtida por MEV do corpo de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 mostrando a) dispersão das inclusões de ZrO_2 e b) localização das inclusões na matriz de alumina.

Observa-se na Figura 5.2 (a) uma boa dispersão das inclusões nanométricas de zircônia (pontos claros) na matriz de alumina e na Figura 5.2 (b) pode-se observar com mais detalhes que essas inclusões estão localizadas nos contornos de grãos e nos pontos tríplexes da matriz de alumina. A contribuição da zircônia na evolução microestrutural se dá pelo efeito “*pinning*” devido à localização de pequenas partículas de zircônia nos contornos de grãos ou nos pontos tríplexes da alumina, dificultando a mobilidade do contorno de grão da alumina,

consequentemente inibindo o crescimento de grãos (LIU *et al.*, 1998; CHINELATTO *et al.*, 2014; OJAIMI *et al.*, 2014).

A sinterização de cerâmicas avançadas influencia na microestrutura final do material. Com isso, a escolha da temperatura de sinterização é muito importante para o processo de densificação do material, pois torna-o mais efetivo e controla o tamanho e o crescimento de grãos. Além disso, o processo de sinterização é fortemente dependente da distribuição inicial do tamanho de partícula (CHINELATTO, 2014). O processamento e as temperaturas dos patamares de sinterização utilizadas nesse trabalho foram baseadas nos resultados publicados por GUIMARÃES *et al.*, 2009; PIERRI, 2011; CHINELATTO *et al.*, 2012; CHINELATTO *et al.*, 2014; OJAIMI *et al.*, 2014, em que se buscou obter nanocompósitos de Al_2O_3 contendo 5%vol ZrO_2 nanométrica com alta densidade e baixo crescimento de grãos. Através da Figura 5.2, assim como os valores de densidade obtidos, observa-se que o procedimento adotado contribuiu para a obtenção de um nanocompósito de alta densificação e com pequeno crescimento de grãos nos corpos de prova obtidos.

Além disso, a sinterização em duas etapas é um processo simples, pois possibilita a utilização de um forno convencional, além da liberdade de diferentes formatos e tamanhos de corpos de prova. Dessa forma, foi possível utilizar os pinos com formato semiesférico sem que o processo de sinterização fosse prejudicado.

A Figura 5.3 (a) e (b) mostra, respectivamente, os histogramas de distribuição de tamanho de grãos para a alumina e para a zircônia, medidos no corpo de prova de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 .

Na Figura 5.3 (a) observa-se que houve uma maior concentração de tamanho de grão de alumina na faixa de 1,2 à 1,4 μm e a média encontrada foi de $1,21 \pm 0,53 \mu\text{m}$, evidenciando o baixo crescimento de grãos comparado com tamanho de partícula inicial do pó de alumina utilizado que era de 0,2 μm . Já na Figura 5.3 (b) observa-se que houve uma maior concentração de tamanho de grão de zircônia na faixa de 0,1 à 0,2 μm e a média encontrada foi de $0,29 \pm 0,21 \mu\text{m}$, demonstrando que o processo de mistura de suspensões foi eficiente para obtenção de uma boa dispersão das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina. O tamanho do grão inicial da zircônia era de 30 à 65 nm.

Figura 5. 3 - Histograma de distribuição de tamanho de grãos para: (a) alumina e (b) zircônia.

A Figura 5.4 mostra o difratograma de Raios-X do nanocompósito Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 . Pode-se observar que a zircônia se manteve na praticamente na forma tetragonal, apresentando pequenos picos de zircônia monoclinica.

Figura 5. 4 – Difratograma de Raios-X do nanocompósito Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

A Figura 5.5 (a) e (b) mostra as micrografias obtida por MEV dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 , submetidos ao ensaio de tenacidade à fratura. A Figura 5.5 (b) mostra a medida do tamanho da trinca, usada para os cálculos da tenacidade à fratura.

Os valores de dureza e tenacidade a fratura obtidos para os corpos de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 foram de $14,08 \pm 1,22$ GPa e $3,99 \pm 0,14$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Os valores de dureza obtidos estão próximos aos encontrados por outros autores que estudaram o mesmo sistema (CHINELATTO *et al.*, 2014; SILVA, 2011 e PIERRI, 2011). Observa-se que aparentemente não ocorre microtrincas secundárias nucleadas pelas partículas de zircônia, mesmo naquelas próximas às trincas formadas pelas indentações. O mecanismo de tenacificação atuante provavelmente é por deflexão das trincas.

Figura 5. 5 – Imagem obtida por MEV dos corpos de prova Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 mostrando (a) a marca da indentação e (b) a medida do tamanho da trinca durante o ensaio de tenacidade à fratura.

Segundo a equação de Archard, o desgaste é inversamente proporcional à dureza. Essa é uma característica desejável: aumentar a dureza do material para redução do desgaste (HUTCHINGS, 1992). Por sua vez, a tenacidade é relacionada com a dureza do material. Trabalhos realizados com a matriz de alumina e inclusões de zircônia observaram que houve melhora na tenacidade, se comparado com a alumina pura (AZA; CHEVALIER; FANTOZZI, 2003; BARTOLOMÉ *et al.*, 2007). Outros trabalhos usando Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 apresentaram

valores de tenacidade próximos a $3,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SILVA, 2011) e $3,72 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (PIERRI, 2011).

5.2 Ensaaios de desgaste

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da taxa específica de desgaste, W (mm^3/Nm), a pressão hertziana média, P_m (GPa), e regime de desgaste correlacionado com os valores das combinações de velocidade de deslizamento (m/s) e carga aplicada (N), para os corpos de prova de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 com formato de pino com extremidade semiesférica. Esses valores estão organizados em ordem decrescente de velocidade. Nessa tabela apresentou-se uma primeira aproximação dos regimes de desgaste atuantes, fundamentada apenas nos valores de taxa de desgaste. Baseado nos dados de literatura, os valores de taxa de desgaste para o regime moderado são menores que $10^{-6} \text{ mm}^3.(\text{N.m})^{-1}$. Por sua vez, o regime severo apresenta valores de taxa de desgaste acima de $10^{-6} \text{ mm}^3.(\text{N.m})^{-1}$ (ADACHI; KATO; CHEN, 1997). Já o regime de transição é aquele que se encontra em uma faixa de valores intermediária entre o regime severo e o moderado. Como apresentado, os valores não são conclusivos para uma afirmação desses regimes, mas foram realizadas repetições e com isso muitas vezes foi suficiente para demarcar o regime de desgaste. Para aqueles corpos de prova que ainda restaram dúvidas por estarem com valores muito próximos à região de transição, o regime de desgaste está marcado com uma interrogação, sendo necessário analisar a superfície desgastada usando microscopia óptica e microscopia confocal para confirmar o regime.

De acordo com a Tabela 5.1 os valores obtidos de taxa específica de desgaste variaram de $0,22.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ até $125,21.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. A resistência ao desgaste de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 apresentados neste trabalho é superior aos resultados apresentados por Tedesco (2010) referentes ao desgaste da alumina pura, pois foi possível alcançar cargas maiores sem que o regime severo fosse atingido para o nanocompósito.

Tabela 5. 1 – Valores de taxa específica de desgaste (W), velocidade de deslizamento, carga aplicada, pressão hertziana média (Pm) e regime de desgaste dos corpos Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

Velocidade (m/s)	Carga (N)	W(mm ³ /Nm) (10 ⁻⁶)	Pm (GPa)	Regime de desgaste
1,2	2	3,54	0,81	Transição
1,0	2	1,95	0,81	Transição
1,0	5	2,86	1,10	Transição
0,8	2	0,79	0,81	Moderado
0,8	15	4,30	1,58	Transição
0,6	5	0,86	1,10	Moderado (?)
0,6	10	0,60	1,38	Moderado
0,6	15	5,60	1,58	Transição
0,6	20	28,88	1,74	Severo*
0,5	20	4,61	1,74	Transição
0,5	25	6,54	1,87	Transição
0,5	30	33,31	1,99	Severo*
0,5	35	44,37	2,12	Severo*
0,4	15	0,27	1,60	Moderado
0,4	20	0,50	1,76	Moderado
0,4	25	0,25	1,89	Moderado
0,4	30	0,94	2,01	Moderado (?)
0,4	35	1,12	2,12	Transição (?)
0,4	40	1,93	2,21	Transição
0,4	50	125,22	2,38	Severo*
0,3	20	0,22	1,76	Moderado
0,3	35	0,35	2,12	Moderado
0,3	40	1,80	2,21	Transição
0,3	60	6,19	2,53	Transição
0,3	70	89,44	2,67	Severo*
0,2	40	0,64	2,21	Moderado
0,2	45	1,01	2,30	Transição (?)
0,2	50	1,54	2,38	Transição
0,2	60	0,75	2,53	Moderado
0,2	70	0,87	2,67	Moderado (?)
0,2	80	1,30	2,79	Transição
0,2	90	3,47	2,90	Transição
0,1	50	0,63	2,38	Moderado
0,1	60	0,80	2,53	Moderado
0,1	70	0,50	2,67	Moderado
0,1	80	0,34	2,79	Moderado
0,1	90	0,69	2,90	Moderado
0,1	100	1,61	3,00	Transição

Mudanças abruptas de valores de taxa específica de desgaste por meio do aumento da carga aplicada com velocidade de deslizamento constante podem ser denominadas de carga crítica, a qual representa uma alteração brusca no regime de desgaste (CHO *et al.*, 1992; HSU, SHEN, 1996; TEDESCO, 2010). Alguns autores como Hirst e Lancaster (1956) observaram que abaixo da carga crítica as taxas de desgaste apresentaram valores baixos e considerados como desgaste moderado, já acima desta carga as taxas de desgaste eram muito altas, considerando o desgaste como severo. Por meio da carga crítica é possível delimitar regiões com diferentes características, ou seja, antes desta têm-se uma região com superfície alisada e com predominância de reações triboquímicas. Autores observaram que acima da carga crítica ocorre o aparecimento de superfícies rugosas e propagação e crescimento de trincas, além do arrancamento de grãos (WANG, HSU, 1996; JAHANMIR, DONG, 1994; RAVIKIRAN, JAHANMIR, 2001).

Baseado na literatura citada acima referenciando valores para os regimes de desgaste (ADACHI; KATO; CHEN, 1997), foi então estabelecido um limite gráfico para a taxa específica de desgaste, pois acima deste valor o desgaste é severo e não há necessidade de ensaios além desta região, pois o material já não é resistente neste regime.

A Tabela 5.2 representa os valores de carga crítica para Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 , sendo que para as velocidades de 0,3 m/s, 0,4 m/s, 0,5 m/s e 0,6 m/s, a carga crítica foi de 70 N, 50 N, 30 N e 20 N, respectivamente. As cargas críticas foram determinadas a partir da mudança abrupta nos valores de taxa de desgaste, com relação ao ensaio, imediatamente anterior, de modo que houve uma mudança no regime desgaste. Observa-se que os valores seguem uma linearidade e com o aumento da velocidade de deslizamento ocorre diminuição do valor da carga crítica.

Tabela 5. 2 – Valores de carga crítica e velocidades correspondentes para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

Velocidade de deslizamento (m/s)	Carga crítica (N)
0,3	70
0,4	50
0,5	30
0,6	20

Em função desses resultados obtidos, foram definidas algumas condições iniciais para nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 estudados neste trabalho. A literatura apresenta um estudo realizado por Tedesco (2010) usando a mesma alumina usada como matriz nesse trabalho, além do mesmo equipamento, formato do corpo de prova e mesmo material do disco. Sendo assim, os valores obtidos para os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 foram comparados, assim como os valores de carga crítica. Os valores de carga crítica encontrados por Tedesco foram de 0,2 m/s e 70 N; 0,4 m/s e 30 N e 0,6 m/s e 10 N, os quais encontravam-se no regime de desgaste severo (TEDESCO, 2010).

Suh *et al* (2008) também realizaram um estudo de desgaste usando corpos de prova de alumina deslizando contra discos de zircônia e observaram mudanças abruptas em seu comportamento de taxa de desgaste no valor de carga aplicada de 40 N e de 100 N para velocidade constante de 0,14 m/s.

Comparando os resultados obtidos nesse trabalho com os apresentados por Tedesco (2010) e Suh *et al* (2008), observa-se que os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol ZrO_2 apresentaram taxas de desgaste inferiores aos da alumina, ou seja, são mais resistentes ao desgaste.

A Figura 5.7 mostra a taxa específica de desgaste *versus* a velocidade de deslizamento para valores constantes de carga para os corpos estudados nesse trabalho.

Os valores de carga de 70 N, 50 N, 60 N, 30 N, 35 N e 20 N mostrados na Figura 5.7 apresentaram mudanças abruptas em seu comportamento relacionados a taxa de desgaste. Da mesma forma que explicado para carga crítica, também existe uma velocidade crítica que apresenta mudanças abruptas nos valores de taxa específica de desgaste a partir de pequenas mudanças de velocidade (HSU; SHEN, 1996; TEDESCO, 2010). Essas modificações representam alterações no regime de desgaste.

Assim como no gráfico para carga crítica, a velocidade crítica também estabelece um limite gráfico para a taxa específica de desgaste, já que acima deste valor o desgaste é severo e não há necessidade de ensaios além desta região, uma vez que o material deixa de ser resistente ao desgaste neste tipo de regime.

Mudanças abruptas de valores de taxa específica de desgaste a partir do aumento da velocidade de deslizamento com a carga aplicada constante são denominadas de velocidade crítica, a qual representa uma transição no regime de desgaste.

Figura 5. 7 - Taxa específica de desgaste versus a velocidade de deslizamento para valores constantes de carga.

Dessa forma, espera-se que velocidades abaixo dos valores de velocidade crítica o material apresente regime de desgaste moderado devido a formação de tribofilme e alisamento superficial e, acima da velocidade crítica o material apresente em desgaste severo devido à fratura transgranular e trincas superficiais (XIONG, MANORY, 1999). O alisamento da superfície pode ser devido à diminuição da rugosidade, ou seja, diminuição das irregularidades superficiais, explicado por Suh (1973). Esse fato pode ser verificado através dos baixos valores de taxa de desgaste apresentados pela Tabela 5.1 que representam o regime moderado assim como as análises de rugosidade realizadas pela microscopia confocal que serão discutidas mais adiante.

A Tabela 5.3 representa os valores de velocidade crítica para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 , sendo que para as cargas de 20 N, 30 N, 50 N e 70 N, a velocidade crítica foi de 0,6 m/s, 0,5 m/s, 0,4 m/s, 0,3 m/s, respectivamente. Os valores repetidos de velocidade ocorrem devido aos ensaios realizados e a reprodução de suas curvas no gráfico da Figura 5.7, pois este representa cargas constantes e por isso esses valores são apontados. Portanto, excluindo os

valores repetidos, têm-se as mesmas cargas e velocidades correlacionadas na Tabela 5.2. Sendo assim, existe também uma relação de linearidade entre os valores de carga aplicada e entre os de velocidade de deslizamento. Entretanto, o aumento da carga aplicada acarreta em um menor valor de velocidade crítica, ocorrendo mudança do regime de desgaste de moderado para severo.

Os valores de velocidade de deslizamento para os nanocompósitos de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 foram comparados também com aqueles realizados por Tedesco (2010) para a alumina, em que as velocidades críticas de deslizamento encontradas foram de 0,6 m/s e 10 N; 0,5 m/s e 20 N; 0,4 m/s e 30 N e 0,4 m/s e 40 N (TEDESCO, 2010). Comparando com os valores encontrados nesse trabalho foi possível verificar que a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 apresenta menores valores de taxa de desgaste, ou seja, o sistema ainda se encontra no regime moderado ou transição, enquanto que para a alumina, o regime já era severo com valores muito superiores. Observa-se também que essa mudança abrupta no regime de desgaste para o nanocompósito ocorreu com condições mais exigentes e maiores do que para a alumina. Isso mostra que a zircônia dispersa na matriz de alumina aumentou a resistência ao desgaste do material

Tabela 5. 3 – Valores de velocidade crítica e cargas correspondentes para a Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

Carga aplicada (N)	Velocidade crítica (m/s)
20	0,6
35	0,5*
30	0,5
50	0,4
60	0,3*
70	0,3

*Valores repetidos de velocidade crítica, devido à representação no gráfico da Figura 5.7.

Tabela 5. 4 – Imagens de microscopia óptica da superfície desgastada dos pinos com diferentes regimes de desgaste para uma mesma carga de 20 N e aumento gradativo de velocidade de 0,4 m/s, 0,5 m/s e 0,6 m/s, em que C é a carga aplicada, V é a velocidade de deslizamento e W é a taxa de desgaste.

Microscopia óptica	C (N)	V (m/s)	W ($10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$)
20	0,4	0,50 (moderado)
20	0,5	4,61 (transição)
20	0,6	28,88 (severo)

A Tabela 5.4 mostra imagens obtidas por microscopia óptica da superfície desgastada dos pinos com diferentes regimes de desgaste para uma mesma carga de 20 N e aumento gradativo de velocidade de 0,4 m/s, 0,5 m/s e 0,6 m/s. Sendo que C representa a carga, V representa a velocidade e W representa a taxa específica de desgaste. A microscopia óptica foi realizada com o intuito de obter o diâmetro da superfície desgastada e sendo assim poder calcular a taxa de desgaste do corpo de prova. Através destas imagens é possível visualizar uma clara diferença entre os regimes de desgaste moderado, transição e severo.

A microscopia óptica também é usada para identificar os regimes de desgaste a partir da análise da superfície desgastada do material estudado. Sendo assim, microscopias foram realizadas visando identificar o regime de desgaste para os corpos onde foram demarcados com pontos de interrogação na Tabela 5.1.

As Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam imagens da superfície desgastada que esclarecem o regime de desgaste classificado na Tabela 5.1. Na Figura 5.8 tem-se a superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 45 N e taxa de desgaste de $1,01 \text{ mm}^3/\text{N.m}$. A Figura 5.9 apresenta a superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 70 N e taxa de desgaste de $0,87 \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Na Figura 5.10 tem-se uma superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 30 N e taxa de desgaste de $0,94 \text{ mm}^3/\text{N.m}$. A Figura 5.11 apresenta a superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 35 N e taxa de desgaste de $1,12 \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Na Figura 5.12 tem-se a superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,6 m/s, carga de 5 N e taxa de desgaste de $0,86 \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Posteriormente, realizou-se a análise usando microscopia confocal para a certificação final.

Figura 5. 8 – Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 45 N e taxa de desgaste de $1,01 \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

O regime de desgaste encontrado para o corpo de prova apresentado na Figura 5.8 foi de transição, porém o valor encontra-se no limite entre o regime de desgaste moderado e o de transição. A partir dessa análise notou-se que a superfície apresenta características do regime de transição, pois apresenta regiões com superfície de aparência polida (ADACHI; KATO; CHEN, 1997), o que caracteriza um regime moderado. Porém há presença de regiões escuras com grande profundidade da trilha de desgaste, que pode ter ocorrido pelo rompimento do tribofilme formado na região (ADACHI; KATO; CHEN, 1997).

Figura 5. 9 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,2 m/s, carga de 70 N e taxa de desgaste de $0,87 \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

Com os parâmetros usados na superfície apresentada na Figura 5.9 obteve-se regime moderado, porém o valor encontra-se muito próximo ao regime de transição. O aumento da carga aplicada neste caso diminuiu o valor da taxa de desgaste e esta é uma tendência inversa ao esperado. Na análise realizada foi possível perceber que esta apresenta características do regime em transição, pois apresenta várias regiões mais escuras com contraste de profundidade, sulcos e arrancamento (TEDESCO, 2010).

Figura 5. 10 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 30 N e taxa de desgaste de $0,94 \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

Com os parâmetros usados na superfície apresentada na Figura 5.7 obteve-se um regime moderado, porém o valor encontra-se bastante próximo ao valor do regime de transição. Através dessa análise observou-se que esta apresenta características do regime de transição, pois apresenta diversas trilhas profundas, como arrancamento e sulcamento da superfície (TEDESCO, 2010).

Figura 5. 11 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,4 m/s, carga de 35 N e taxa de desgaste de $1,12 \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

Com os parâmetros usados na superfície apresentada na Figura 5.11 obteve-se o regime de transição, porém o valor encontra-se muito próximo ao valor do regime moderado. Isso se deve ao fato de que houve aumento da taxa de desgaste, devido ao aumento da carga aplicada com relação a Figura 5.10, mantendo-se a mesma velocidade, sendo assim o regime tende a ser de transição.

Figura 5. 12 - Superfície desgastada do pino com os parâmetros de velocidade de 0,6 m/s, carga de 5 N e taxa de desgaste de $0,86 \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

Com os parâmetros usados na superfície apresentada na Figura 5.12 obteve regime moderado, porém o valor encontra-se próximo ao valor para regime em transição. Essa análise realizada mostra uma superfície com aspecto polido, em sua maioria. Além disso, de acordo com a Tabela 5.1, com o aumento da carga para 10 N, mantendo a mesma velocidade, o desgaste continua sendo moderado, dessa forma, pode-se afirmar que nessas condições o corpo de prova encontra-se em regime moderado.

Segundo BAYER (2004) e GEE (1992) e com os resultados da análise das superfícies desgastadas juntamente com os valores de taxa de desgaste, corpos de prova classificados no regime de desgaste moderado e com valores abaixo de $1.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ apresentaram superfícies alisadas, devido a formação do tribofilme, que reduz a taxa de desgaste. Já para aqueles que apresentaram valores acima de $10.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ foram classificados no regime de desgaste severo e apresentaram aumento significativo no diâmetro da cicatriz gerada pelo desgaste, além de sulcos que evidenciam diferença de profundidade no material e muitos riscos (CHO *et al.*, 1992; TEDESCO, 2010). Todavia, para valores de taxa de desgaste entre $1.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $10.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, o regime encontra-se em transição e as imagens evidenciaram superfícies parcialmente lisas, o que caracteriza uma região moderada, porém com riscos e sulcos que são características de desgaste severo, de acordo com ADACHI; KATO; CHEN (1997).

A partir das análises realizadas pode-se alterar os valores apresentados na Tabela 5.1. Sendo assim, a Tabela 5.5 mostra a alteração dos regimes de desgaste para a alumina-5%ZrO₂.

Tabela 5. 5 – Alteração dos regimes de desgaste a partir de análises realizadas através de microscopia óptica para a Al₂O₃-5% vol ZrO₂.

Velocidade (m/s)	Carga (N)	W (mm ³ /Nm) (10 ⁻⁶)	Regime de desgaste anterior	Regime de desgaste corrigido
0,6	5	0,90	Moderado	Moderado
0,4	35	1,12	Transição	Transição
0,4	30	0,94	Moderado	Transição
0,2	45	1,01	Transição	Transição
0,2	70	0,87	Moderado	Transição

Através desses corpos de prova que geraram dúvidas quanto ao regime de desgaste, já que os valores estavam muito próximos ao limite definido entre os regimes moderados e de transição, necessitou-se então aprofundar ainda mais os estudos da superfície desgastada usando a microscopia confocal, visando eliminar possíveis incertezas.

Para efeito de comparação, selecionou-se corpos de prova que apresentavam valores de velocidade de deslizamento constantes e variações de cargas aplicada e analisou-se a superfície desgastada usando microscopia confocal.

Os resultados obtidos mostraram que a transição entre os regimes de desgaste é observada devido ao aumento ou diminuição no valor de rugosidade. Sendo assim, um exemplo desse fato é a remoção de partículas durante o desgaste severo, tornando a superfície irregular e com isso ocorre um aumento da rugosidade do material (CHO *et al.*, 1992). Como alguns resultados gerados na Tabela 5.1 foram duvidosos com relação ao regime de desgaste, a partir dos valores de rugosidade foi possível classificar o tipo de regime. Selecionou-se então corpos de prova com velocidade de deslizamento constante de 0,4 m/s e aumento nos valores de carga aplicada de 25, 40 e 50 N, sendo estes com regimes bem definidos de desgaste. Os valores de rugosidade apresentados serviram como base para classificação daqueles que apresentaram dúvidas quanto ao regime de desgaste.

As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam, respectivamente, os resultados das análises das superfícies desgastadas dos pinos usando microscopia confocal com parâmetros de velocidade de deslizamento de 0,4 m/s e cargas de 25 N, 40 N e 50 N e a Tabela 5.6 seus valores de rugosidade média nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média.

Figura 5. 13 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 25 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.

Figura 5. 14 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 40 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.

Figura 5. 15 – Imagens da superfície desgastada de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e carga de 50 N: a) superfície e b) superfície tridimensional.

Tabela 5. 6 – Valores de rugosidade média (R_a) nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média (R_q) para os valores de velocidade de 0,4 m/s e carga de 25, 40 e 50 N.

Velocidade (m/s)	Carga (N)	Regime de desgaste	R_{a_x}	R_{a_y}	R_{q_x}	R_{q_y}
0,4	25	Moderado	$0,075 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,002$	$0,092 \pm 0,001$	$0,036 \pm 0,001$
0,4	40	Transição	$0,127 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,002$	$0,159 \pm 0,003$	$0,021 \pm 0,002$
0,4	50	Severo	$0,462 \pm 0,002$	$0,441 \pm 0,001$	$0,586 \pm 0,001$	$0,509 \pm 0,003$

Com os dados apresentados na Tabela 5.6, observou-se um aumento da rugosidade com o aumento da severidade do desgaste em todos os valores, porém no eixo y do regime de transição o valor decai com relação ao regime moderado. Isso pode acontecer devido ao fato de que o eixo y pode ter sido delimitado inteiramente dentro da região de uma trilha e, portanto, ocorre uma diminuição da rugosidade, se comparado com a superfície total.

Baseado nos resultados que geraram dúvidas com relação a taxa de desgaste e daqueles que mudaram de regime a partir das imagens de microscopia óptica, foi realizada a microscopia confocal. Através da microscopia confocal foi possível a confirmação do regime de desgaste por meio dos valores de rugosidade, comparando-se com a Tabela 5.6. Nesta Tabela observa-se os 3 regimes de desgaste, os quais estão discutidos nas Figuras 5.16 e 5.17, assim como suas rugosidades características.

A Figura 5.16 mostra a imagem de um pino com parâmetros de 0,2 m/s de velocidade de deslizamento, 70 N de carga em regime de transição apresentando: a) superfície e b) superfície tridimensional. O valor da rugosidade média no eixo x é de 0,155 μm e o valor da rugosidade média no eixo y é de 0,026 μm . O valor da rugosidade quadrática média no eixo x é de 0,087 μm e o valor da rugosidade quadrática média no eixo y é de 0,031. Através da figura apresentada e da comparação com os valores de rugosidade da Tabela 5.6, nota-se que o regime se enquadra na região de transição.

A Figura 5.17 mostra a imagem de um pino com parâmetros de 0,4 m/s de velocidade de deslizamento, 30 N de carga em regime de transição apresentando: a) superfície e b) superfície tridimensional. O valor da rugosidade média no eixo x é de 0,138 μm e o valor da rugosidade média no eixo y é de 0,033 μm . O valor da rugosidade quadrática média no eixo x é de 0,162 μm e o valor da rugosidade quadrática média no eixo y é de 0,038. Através da figura apresentada e da comparação com os valores de rugosidade da Tabela 5.6, nota-se que o regime se enquadra na região de transição.

Figura 5. 16 – Imagens da superfície desgastada do pino usando 0,2 m/s de velocidade de deslizamento e 70 N de carga em regime de transição: a) superfície e b) superfície tridimensional.

Figura 5. 17 – Imagens da superfície desgastada do pino usando 0,4 m/s de velocidade de deslizamento e 30 N de carga em regime de transição: a) superfície e b) superfície tridimensional.

A Tabela 5.7 mostra os valores de rugosidade média nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média para corpos de prova com velocidade de 0,2 m/s e 0,4 m/s e carga aplicada de 70 N e 30 N, respectivamente. A partir dos dados apresentados nessa

tabela observa-se que os valores de rugosidade estão bastante próximos aos valores apresentados na Tabela 5.6 para o regime de transição. Isso também pode ser comprovado através das análises da superfície apresentadas nas Figuras 5.16 e 5.17 que também mostram características típicas do regime de transição de desgaste (CHO *et al.*, 1992).

Tabela 5. 7 – Valores de rugosidade média (Ra) nos eixos x e y, assim como os valores de rugosidade quadrática média (Rq) para corpos de prova com velocidade de 0,2 m/s e 70 N de carga aplicada e 0,4 m/s e 30 N de carga aplicada, respectivamente.

Velocidade (m/s)	Carga (N)	Regime de desgaste	Ra_x	Ra_y	Rq_x	Rq_y
0,2	70	Transição	$0,155 \pm 0,002$	$0,026 \pm 0,003$	$0,087 \pm 0,002$	$0,031 \pm 0,002$
0,4	30	Transição	$0,138 \pm 0,002$	$0,033 \pm 0,001$	$0,162 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,001$

Considerando o cálculo da taxa de desgaste, as análises usando microscopia óptica e confocal, foi possível construir um diagrama de transição de desgaste referente aos corpos de prova de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 usando diferentes cargas aplicadas e velocidades de deslizamento. A Figura 5.18 representa este diagrama, o qual facilita bastante na visualização da localização das zonas de transição e serve como guia de seleção e comparação de materiais para usos recorrentes em engenharia.

O desgaste moderado é representado pelos pontos triangulares, a transição é representada pelos losangos e o severo pelos quadrados. Há uma linha de transição entre as regiões de desgaste moderado e desgaste severo. Essa linha de transição pode ser representada por uma linha de tendência de um polinômio de terceiro grau, com coeficiente de determinação de 0,9607. O valor de R^2 varia de 0 a 1, indicando o quanto os pontos conseguem se correlacionar à equação ajustada.

Na Tabela 5.8 são reapresentados os resultados da Tabela 5.1, onde os valores que estavam marcados com uma interrogação, ou seja, estavam com valores duvidosos por estarem muito próximos à região de transição, puderam ser conclusivos com as análises realizadas e apresentadas anteriormente.

Tabela 5. 8 – Valores de taxa específica de desgaste (W), velocidade de deslizamento, carga aplicada, pressão hertziana média (P_m) e regime de desgaste dos corpos Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 .

Velocidade (m/s)	Carga (N)	$W(\text{mm}^3/\text{Nm}) (10^{-6})$	P_m (GPa)	Regime de desgaste
1,2	2	3,54	0,81	Transição
1,0	2	1,95	0,81	Transição
1,0	5	2,86	1,10	Transição
0,8	2	0,79	0,81	Moderado
0,8	15	4,30	1,58	Transição
0,6	5	0,86	1,10	Moderado
0,6	10	0,60	1,38	Moderado
0,6	15	5,60	1,58	Transição
0,6	20	28,88	1,74	Severo*
0,5	20	4,61	1,74	Transição
0,5	25	6,54	1,87	Transição
0,5	30	33,31	1,99	Severo*
0,5	35	44,37	2,12	Severo*
0,4	15	0,27	1,60	Moderado
0,4	20	0,50	1,76	Moderado
0,4	25	0,25	1,89	Moderado
0,4	30	0,94	2,01	Transição
0,4	35	1,12	2,12	Transição
0,4	40	1,93	2,21	Transição
0,4	50	125,22	2,38	Severo*
0,3	20	0,22	1,76	Moderado
0,3	35	0,35	2,12	Moderado
0,3	40	1,80	2,21	Transição
0,3	60	6,19	2,53	Transição
0,3	70	89,44	2,67	Severo*
0,2	40	0,64	2,21	Moderado
0,2	45	1,01	2,30	Transição
0,2	50	1,54	2,38	Transição
0,2	60	0,75	2,53	Moderado
0,2	70	0,87	2,67	Transição
0,2	80	1,30	2,79	Transição
0,2	90	3,47	2,90	Transição
0,1	50	0,63	2,38	Moderado
0,1	60	0,80	2,53	Moderado
0,1	70	0,50	2,67	Moderado
0,1	80	0,34	2,79	Moderado
0,1	90	0,69	2,90	Moderado
0,1	100	1,61	3,00	Transição

Assim, as combinações de carga e velocidade abaixo desta linha de transição representam a região moderada e as combinações acima representam a região de desgaste severo. Esse diagrama serve como guia de seleção para o nanocompósito estudado podendo prever o uso desses materiais em condições adequadas. Isso possibilita uma melhor escolha desses materiais e dos parâmetros de utilização para diferentes aplicações em que se exige condições de desgaste específicas. Além disso, este diagrama evidencia a relação direta entre dois parâmetros: carga e velocidade correlacionando o comportamento do material sem a necessidade de excessivo número de ensaios.

Comparando os valores obtidos para os nanocompósitos estudados nesse trabalho (curva em preto) com os valores de alumina (TEDESCO, 2010) (curva em azul), foi possível observar que para a alumina, o regime severo foi obtido com valor máximo de carga aplicada de até 70 N e 0,1 m/s de velocidade de deslizamento. Para Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 , nestas mesmas condições, o regime ainda se encontra moderado. Sendo assim, o nanocompósito apresenta-se mais resistente ao desgaste se comparado com a alumina, pois este suporta condições mais extremas mantendo-se em regime ainda moderado.

Avaliando a velocidade de deslizamento, da mesma forma para a carga, observa-se que o valor máximo obtido para a alumina foi de 1,0 m/s com carga aplicada de 10 N. Já para Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 foi possível atingir velocidade de 1,2 /s com carga de 2 N em um regime de transição. Dessa forma, houve um deslocamento da curva de taxa de desgaste para os valores de carga e velocidade da Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 como mostrado na Figura 5.18. Sendo assim, houve aumento da resistência ao desgaste do nanocompósito, o que demonstra a influência positiva das inclusões de zircônia na matriz de alumina sobre as propriedades de desgaste.

Esse aumento da resistência ao desgaste pode ter ocorrido devido ao efeito da partícula nanométrica na matriz de alumina, o qual aumenta a resistência ao desgaste. Esse fator pode ocorrer a partir do aumento da tenacidade à fratura do nanocompósito ($3,99 \pm 0,14 \text{ MPa.m}^{1/2}$) se comparado com a alumina pura ($2,9 \pm 0,46 \text{ MPa.m}^{1/2}$) (TEDESCO, 2010). Além disso, uma boa dispersão dos grãos de zircônia na matriz de alumina também pode ter favorecido no refino da microestrutura e consequentemente melhoria no valores de resistência ao desgaste.

Figura 5. 18 - – Diagrama de desgaste comparativo entre alumina e alumina contendo 5% em volume de zircônia.

6 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, consideram-se as seguintes conclusões para o nanocompósito de Al_2O_3 -5% vol ZrO_2 :

- Os corpos de prova apresentaram boa dispersão das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina e essas inclusões estão localizadas nos contornos de grãos e nos pontos tríplices da matriz de alumina. Essas inclusões inibiram o crescimento dos grãos devido ao efeito de “*pinning*”, sendo que o tamanho médio dos grãos de alumina encontrado foi de $1,21 \pm 0,53 \mu\text{m}$ e dos grãos de zircônia foram $0,29 \pm 0,21 \mu\text{m}$.
- O difratograma de raios-X mostrou predominância da fase de zircônia tetragonal, com uma pequena quantidade de fase monoclínica.
- Os valores obtidos de dureza foram de $14,08 \pm 1,22 \text{ GPa}$ e de tenacidade à fratura foram de $3,99 \pm 0,14 \text{ MPa.m}^{1/2}$.
- Construção de um diagrama de desgaste usando combinações de parâmetros de velocidade de deslizamento e carga aplicada estabeleceram limites de transição entre os regimes de desgaste moderado e severo. Esse diagrama evidencia uma ampla faixa de valores de carga aplicada e velocidade de deslizamento em que o nanocompósito pode apresentar desgaste moderado, podendo assim, apresentar bom desempenho ao desgaste.
- Comparação com trabalho apresentado na literatura para a alumina, usando condições próximas as usadas nos ensaios de desgaste, mostram que o nanocompósito apresenta menores valores de taxa de desgaste, ocasionando deslocamento da curva do diagrama de desgaste. Isso evidencia que as inclusões de zircônia exercem influência sobre o desgaste em temperatura e umidade ambiente, aumentando a resistência ao desgaste do nanocompósito.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se:

- (A) Variar a porcentagem de inclusões de zircônia na matriz de alumina, avaliando o seu comportamento quanto ao desgaste.
- (B) Verificar a influência da umidade no comportamento do desgaste no material estudado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCURATUS CORPORATION. Zirconium oxide, ZrO_2 Material properties. Disponível em: < <http://accuratus.com/zirc.html>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

ADACHI, K.; KATO, K. Formation of smooth wear surfaces on alumina ceramics by embedding and tribo-sintering of fine particles. *Wear*, v. 245, p. 84 - 91, 2000.

ADACHI, K.; KATO, K.; CHEN, N. Wear map of ceramics. *Wear*, v. 203 - 204, p. 291-301, 1997.

AJAYI, O., LUDEMA, K.C. Mechanism of transfer film formation during repeat pass sliding of ceramic materials. *Wear*, v. 140, p. 191 - 206, 1990.

ANDERSON, P.; BLOMBERG, A. Alumina in unlubricated sliding point, line and plane contacts. *Wear*, v. 170, n. 2, p. 191-198, 1993.

ANUSAVICE, J. Clasificación de los materiales de reconstrucción dental. Phillips' Science of Dental Materials. 11ed. Espanha: SA Génova, 2004.

ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces, *Journal of Applied Physics*, v. 24, p. 981 - 988, 1953.

ARCHARD, J. F.; HIRST, W. The wear of metals under unlubricated conditions, *Proceedings of the Royal Society London*, v. 236, p. 397 - 410, 1956.

ASM INTERNATIONAL (American Society of Metals). Friction, Lubrification and wear technology. ASM Handbooks, 1992.

ASTM G99-04: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. American Society for Testing and Materials. ASM Society: Estados Unidos, 5 p., 2004.

AZA, A.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. Slow-Crack-Growth behavior of zirconia-thoughened alumina ceramics processed by different methods. *Journal of American Ceramics Society*, v. 86, n. 1, p. 115 - 120, 2003.

BARATI, N., MELETIS, E. I., GOLESTANI, F., YEROKHIN, A., RASTEGARI, S., FAGHIHI-SANI, M. A. Al_2O_3 - ZrO_2 nanostructured coatings using DC plasma electrolytic

oxidation to improve tribological properties of Al substrates. *Applied Surface Science*, v. 356, p. 927 – 934, 2015.

BARTOLOME, J. F.; AZA, A. H.; MARTIN, A.; PASTOR, J. LLORCA, J.; TORRECILLAS, R. BRUNO, G. Alumina/zirconia micro/nanocomposites: a new material for biomedical applications with superior sliding wear resistance. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 90, n. 10, p. 3177 – 3184, 2007.

BAYER, R. G. Mechanical wear fundamentals and testing. Nova York: Marcel Dekker Inc, 2004.

BHUSHAN, B. Introduction to Tribology. Nova York: John Wiley and Sons, 2002.

BHUSHAN, B. Modern Tribology Handbook. Florida: CRC Press, v.1, 2001.

BLAU, P. J. Fifty years of research on the wear of metals. *Tribology International*, v. 30, p. 321 – 331, 1997.

BLAU, P. J. Friction, lubrication and wear technology. *ASM Handbook*, v. 18, 1992.

BLENCOE, K. A.; WILLIAMS, J. A. Friction of sliding surfaces carrying boundary films. *Wear*, v. 203 – 204, p. 722 -729, 1997.

BORSA, C. E.; TODD, R. I.; BROOK, R. J. Nanocompósitos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 42, n. 278, p. 837 – 840, 1996.

BORTOLETO, E. M., ROVANI, A. C., SERIACOPI, V., PROFITO, F. J., ZACHARIADIS, D. C., MACHADO, I. F., SOUZA, R. M. Experimental and numerical analysis of dry contact in the pin on disc test. *Wear*, v. 30, n. 1-2, p. 19-26, 2013.

BOWDEN F. P.; TABOR, D. The friction and lubrication of solids. NewYork: Oxford University Press, p.424, 1950.

BRENDEL, H., Wissenspeicher tribotechniks schmierstoffe – Gleit – Roll und Walzpaarungen – Schmiereinrichtungen, v. 2. Auflage, VEB Fachbucheverylag, Leipzig, 1988.

BUDINSKI, K.G. Surface Engineering for Wear Resistance. Nova Jersey: Prentice Hall, 1988.

BURWELL, J. T.; STRANG, C. D. On the empirical law of adhesive wear. *Journal of applied physics*, v. 23, n. 1, p. 18, 1952.

CARRENO, N. L. V., GARCIA, I. T. S., LEITE, E. R., SANTOS, L. P. S., LONGO E.; FARJADO, H. V.; PROBST, L. F. D.; FABRO, M. T. Ceramic nanocomposites from high-energy mechanical milling process. *Química Nova*, v. 31, p. 962 – 968, 2008.

CHEN, I. W. WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, v. 404, p. 168 – 171, 2000.

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Wiley and Sons, 522p., 1997.

CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; OJAIMI, C. L.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E. M. J. A. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. *Ceramics International*, v. 40, p. 14669 – 16676, 2014.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A.; SOUZA, A. M.; MANOSSO, M. K.; CHINELATTO, A. L.; TOMASI, R. Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.) *Sintering of ceramics-new emerging techniques*. Intech, p. 401-422, 2012.

CHO, S. J.; MOON, H.; HOCKEY, B. J.; HSU, S. M. The transition from mild to severe wear in alumina during sliding. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 40, p. 185 - 192, 1992.

CHRASKA, T.; KING, A. H.; BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. *Materials Science and Engineering*. p. 169-178, 2000.

DIN 50320: Wear - Terms - Systems Analysis Of Wear Processes - Classification of the Field of wear, 1979.

ELSEN, S. R.; RAMESH, T. Analysis and optimization of dry sliding wear characteristics of zirconia reinforced alumina composites formed by conventional sintering using response surface method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, India. v. 58, p. 92 – 103, 2016.

FERREIRA, V. Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade São Paulo, São Paulo, 2001.

FERRO-CERAMIC GRINDING INC. Disponível em: http://www.ferroceramic.com/alumina_99_table.htm. Acesso em: 23 out 2017.

FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. Microstruture study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsizes particles. Materials Science Forum, v. 530, p. 661 – 664, 2006.

GEE, M.G. The formation of aluminum hydroxide in the sliding wear of alumina. Wear, v. 153, p. 201 - 227, 1992.

GLEITER, H. Nanostructured materials: State of art and perspectives. In: 2nd Int. Conf. on nanostructured materials, p. 3 – 7, Stuttigard, Germany, 1994.

GUIMARÃES F. A., SILVA K. L., TROMBINI V., PIERRI J. J., RODRIGUES J. A., TOMASI R., PALLONE E. M. Correlation between microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites. Ceramics International 35 (2) p. 741–745, 2009.

GUTKNECHT, D.; CHEVALIER, J.; GARNIER V.; FANTOZZI, G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopedic application. Journal of the European Society, v.27, p.1547-1552, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; Física. Livros Técnicos e Científicos S.A., ed. 4, v. 1, 1994.

HELMAN, H.; CETLIN, P. R. Fundamentos da conformação mecânica dos metais. Ed. Artliber, 2005.

HERNANDES, V. T. Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

HIRATSUKA, K.; MURAMOTO, K. Role of wear particles in severe-mild wear transition. Wear, v. 259, n. 1-6, p. 467 - 476, 2005.

HIRST, W.; LANCASTER, J. K. Surface film formation and metallic wear. *Journal of applied physics*, v. 27, n. 9, p. 1057, 1956.

HSU, S. M.; SHEN, M. C. Ceramic wear maps. *Wear*, v. 200, p.154 - 175, 1996.

HUTCHINGS, I. M. *Tribology: Friction and wear of engineering materials*. Londres, 1992.

HWANG, D. H.; KIM, D. E.; LEE, S. J. Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals. *Wear*, v. 225-9, n. 1, p. 427-39, 1999.

ISO 4287 - ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade. Rio de Janeiro, 2002.

JAHANMIR, S., DONG, X.; Wear mechanism of aluminum oxide ceramics, in: S. Jahanmir (Ed.), *Friction and Wear of Ceramic*, Marcel-Dekker, New York, p.15-50, 1994.

JOST, H. P., *Lubrication (tribology) – A report of the present position and industry's needs*, Dep. of Education and Science, H. M. Stationary Office, Londres, 1966.

KAJDAS C.; HARVEY S.S.K.; WILUSZ E. *Encyclopedia of Tribology*. Amsterdam: Elsevier, v. 15, 1990.

KALPAKJIAN, S.: *Manufacturing engineering and technology – Tribology: Friction, Wear and Lubrication*. Addison-Wesley Publishing Company, Illinois Institute of Technology, p. 969-989, 1995.

KATO, K. Tribology of ceramics. *Wear*. v. 136, p. 113-117, 1990.

KATO, K. Wear of advanced ceramics. In: *Proc. Conf. Wear of Materials*, Atlanta, 1999.

KELLER, D. V.: Adhesion between solid metals. *Wear*, v. 6, p. 353-365, 1963.

KELLY, R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, v. 24, p. 289 - 298, 2008.

KERKWIJK, B.; BUIZERT, J. J.; VERWEIJ, H.; AWATER, R. H. Tribological tests verify wear resistance. *The American Ceramic Bulletin*, p.49 - 53, 2000.

KHONSARI, M. M.; BOOSER E. R. Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication. John Wiley & Sons, 3ed, 2017.

LANCASTER, J. K. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Tribology International*, 23(6), 371–389, 1990.

LEE, Y. L.; KIM, Y. W.; MITOMO, M. KIM, D. Y. Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* v. 86, 1803 – 1805, 2003.

LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 10, p. 2341 - 2359, 2000.

LIM, S.; ASHBY, M.; BRUNTON, J. Wear-rate transitions and their relationship to wear mechanisms. *Acta metallurgica*, v. 35, n. 6, 1987.

LIN, F. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 80, p. 2891 – 2896, 1997.

LIU G. J.; QUI H. B.; TOOD R.; BROOK R.J.; GUO J. K. Processing and mechanical behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposite. *Mat Res Bull*, v. 33, p. 281 – 288, 1998.

LYCKFELDT, O; PALMQVIST, L; CARLSTROM, E. Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1069 – 1076, 2009.

MCFARLANE, J. Relation between friction and adhesion. *Proceedings of the royal society. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. v. 202, n. 1069, p. 244 – 253, 1950.

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

MEYVECI, A., KARACAN, I., ÇALIGÜLÜ, U., DURMUŞ, H. Pin-on-disc characterization of 2024 and 6063 aluminium alloys aged by precipitation age hardening. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, n. 1-2, p. 278–283, 2010.

NIIHARA, K. New design of structural ceramics - Ceramic nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 99, p. 974-982, 1991.

OJAIMI, C. L.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; PALLONE, E. M. J. A.; SALEM, R. E. P. Microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites. *Materials Science Forum*, v. 805, p. 621 – 626, 2014.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. *Cerâmica industrial*, v. 2, 1997.

PASARIBU, H. R.; SLOETJES, J. W.; SCHIPPER, D. J. The transition of mild to severe wear of ceramics. *Wear*, v. 256, p. 585 - 591, 2004.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. *Applied colloid and surface chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, 188 p., 2004.

PEREIRA, M. M. Conceitos básicos de ciência dos materiais. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica; p. 13-37, 2006.

PIERRI, J. J. Nanocompósito de alumina com inclusões nanométricas de zircônia para infraestruturas de próteses odontológicas livres de metal. Avaliação de propriedades mecânicas e análise microestrutural. Dissertação (Doutorado em Reabilitação Oral) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A., TOMASI, R. Dispersion of nanoparticles of ZrO_2 for the production of ZrO_2 nanocomposites in Al_2O_3 matrix. *Cerâmica* vol. 51, no 317, São Paulo, 2005.

QUINN, T. F. The oxidational wear of low alloy steels. *Tribology International*, v.35, n. 11, p. 691-715, 2002.

RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

RAMALHO, J. P. *Revestimento por Soldagem*. São Paulo: Coleção Tecnologia SENAI – Soldagem. p. 315-336, 1997.

RAVIKIRAN, A., JAHANMIR, S., Effect of contact pressure and load on wear of alumina, *Wear*, v. 251, p.980-984, 2001.

SASAKI, S. The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. *Wear*, v. 134, 185 - 200, 1989.

SHIPWAY, P.; HUTCHINGS, I. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Butterworth-Heinemann, 2017.

SILVA, A. G. P.; JUNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*. v. 44, n. 290, p. 225 - 232, 1998.

SILVA, C. A., PINTAUDE, G. Uncertainty analysis on the wear coefficient of Archard Model. *Tribology International*, v. 41, p. 473 – 481, 2008.

SILVA, K. L. Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

STEVENS, R. Introduction to zirconia-zirconia and zirconia ceramics. *Magnesium Elektron Publication*, v. 113, p. 1 – 51, 1986.

STOETERAU, R. L. Apostila de tribologia. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: < <http://www.lmp.ufsc.br/guigo/EMC5315/Introducao-a-Tribologia-v5.pdf> >. Acesso em: 05 mar 2017.

SUH, M. S.; CHAE, Y. H.; KIM, S. S. Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia. *Wear*, v. 264, p. 800 – 806, 2008.

SUH, N. P. The delamination Theory of Wear. *Wear*, v. 25, n. 1, p. 111-124, 1973.

TEDESCO, N. R. Caracterização do comportamento de desgaste de cerâmicas de alumina densa: efeitos de parâmetros do ensaio do tipo pino-no-disco. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

TOMÁS, M. A. B. Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono. 2010. 272p. Tesis (Doutorado em Ciencia y Tecnología de Materiales) – Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica/Universidade de Oviedo, Oviedo, 2010.

WAINER, E.; BRANDI, D. S.; HOMEN, F. D. Soldagem processos metalurgia. Ed. Edgard Blucher – SP. Brasil, 1992.

WANG, C. J.; HUANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina-zircoa ceramics. *Ceramics International*. v.35, n. 4, p. 1467 – 1472, 2009.

WANG, C. J.; STEVENS, R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. *Journal of Materials Science*. v. 24, p. 3421 – 3440, 1989.

WANG, J.; LIM, S. Y.; NG, S. C.; CHEW, C. H.; GAN, L. M. Dramatic effect of small amount of MgO on the sintering of Al_2O_3 - 5vol% SiC Nanocomposite. *Mat. Let.*, v. 33, n. 5-6, p.273-277, 1998.

WANG, X. H. et al. Two-step sintering of ceramics with constant grain size, II: BaTiO_3 and Ni-Cu_Zn Ferrite. *Journal of American Ceramic Society*. v.89, n. 2, p. 438 – 443, 2006.

WANG, Y., HSU, S. M. The effects of operating parameters and environment on the wear and wear transition of alumina. *Wear*, v. 195, p. 90 - 99, 1996.

XIONG, F.; MANORY, R. R., The effects of test parameters on alumina wear under low contact stress, *Wear*, v. 236, p.240-245, 1999.

YANG, Z. L.; OUYANG, J. H.; LIU, Z. G.; LIANG, X. S. Wear mechanisms of TiN-TiB₂ ceramic in sliding against alumina from room temperature to 700 oC. *Ceramics International*, v. 36, n. 7, p. 2129 - 2135, 2010.

ZUM-GAHR, K.H. Microstructure and wear of materials. Amsterdam: Tribology series-Elsevier, v.10, 560 p., 1987.