AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

MICRO-NANOCOMPÓSITOS DE Al_2O_3 / NbC/ WC E Al_2O_3 / NbC/ TaC

Thais da Silva Santos

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

Orientadora:

**Profa. Dra. Ana Helena de Almeida
Bressiani**

**São Paulo
2014**

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

MICRO-NANOCOMPÓSITOS DE Al_2O_3 / NbC/ WC E Al_2O_3 / NbC/ TaC

Thais da Silva Santos

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

Orientadora:

**Profa. Dra. Ana Helena de Almeida
Bressiani**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

*Dedico esta dissertação à minha
família em primeiro lugar e aos meus
amigos que sempre me apoiaram.*

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que fez tua rosa tão importante.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela infraestrutura e oportunidade.

A CAPES pela bolsa concedida e suporte financeiro.

À Dra. Ana Helena pelos valiosos conselhos, pela orientação e por ter me inspirado a sempre melhorar.

Ao Dr. Luís Genova pela pré-disposição em sempre ajudar.

Ao “Laboratório de Microscopia” pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao “Laboratório de Difração de raios X” pelas análises realizadas.

Aos “Laboratórios de caracterização física” pelas análises de granulometria e BET.

Ao “Laboratório de insumos” por permitir o uso do rotoevaporador e da centrífuga. Em especial aos Drs. Valter Ussui e Valter Kenji pela ajuda no uso dos equipamentos.

Ao pessoal dos laboratórios de microscopia e difração de raios X: Flávia, Glauson, Celso, Nildemar, Larissa, René e Nelson pela ajuda durante as análises.

Aos colegas do CCTM-IPEN pelas conversas e incentivos.

Aos amigos: Márcio, Narayanna, Roberta, Guilherme, Anelyse e André pela amizade, conversas, incentivo e apoio incondicional.

À Vânia pelo apoio, incentivo e disponibilidade em sempre ajudar.

Ao Pedro por todo conhecimento prático.

À minha família e amigos fora do IPEN por compreender a falta de tempo em muitas ocasiões.

Ao Robinson pelo incentivo para iniciar este trabalho e apoio no decorrer do mesmo.

MICRO-NANOCOMPÓSITOS DE Al_2O_3 / NbC/ WC e Al_2O_3 / NbC/ TaC

Thais da Silva Santos

RESUMO

Cerâmicas à base de alumina pertencem à classe de materiais denominados estruturais, muito utilizados em ferramentas de corte. A alumina possui boas propriedades para uso como cerâmica estrutural e com o objetivo de melhorar suas tenacidade à fratura e resistência mecânica, são produzidos compósitos com diferentes aditivos. Novos estudos apontam para os micro-nanocompósitos, onde a adição de partículas micrométricas deve auxiliar no aumento da resistência mecânica, e de partículas nanométricas, no aumento da tenacidade à fratura. Neste trabalho foram obtidos micro-nanocompósitos à base de Al_2O_3 com inclusão de partículas nanométricas de NbC e micrométricas de WC com proporções de 2:1, 6:4, 10:5 e 15:10 e micro-nanocompósitos à base de Al_2O_3 com inclusão de partículas nanométricas de NbC e micrométricas de TaC com proporção de 2:1 em relação à alumina. Para o estudo de densificação, os micro-nanocompósitos foram sinterizados em dilatômetro com taxa de aquecimento de 20 °C / min até a temperatura de 1800 °C, em atmosfera de argônio. Com base nos resultados de dilatometria, corpos de prova foram sinterizados entre 1500°C e 1700°C, com patamar de 30 minutos, em forno resistivo de grafite e atmosfera de argônio. Foram determinadas as densidades, fases cristalinas formadas, durezas e tenacidades, e analisadas as microestruturas dos micro-nanocompósitos. As amostras Al_2O_3 :NbC:TaC sinterizadas a 1700°C atingiram as maiores densidades aparentes (~95%DT) e a amostra sinterizada a 1600°C apresentou microestrutura homogênea e valor de dureza (15,8 GPa) em comparação à alumina pura. As composições com 3% de inclusões são as mais promissoras para aplicações futuras como ferramentas de corte.

MICRO-NANOCOMPOSITES Al_2O_3 / NbC/ WC and Al_2O_3 / NbC/ TaC

Thais da Silva Santos

ABSTRACT

Alumina based ceramics belong to a class of materials designated as structural, which are widely used in cutting tools. Although alumina has good properties for application as a structural ceramics, composites with different additives have been produced with the aim of improving its fracture toughness and mechanical strength. New studies point out micro-nanocomposites, wherein the addition of micrometric particles should enhance mechanical strength, and nano-sized particles enhance fracture toughness. In this work, alumina based micro-nanocomposites were obtained by including nano-sized NbC and micrometer WC particles at 2:1, 6:4, 10:5 and 15:10 vol% proportions, and also with the inclusion of nano-sized NbC and micrometer TaC particles at 2:1 vol% proportion. For the study of densification, micro-nanocomposites were sintered in a dilatometer with a heating rate of 20°C/min until a temperature of 1800°C in argon atmosphere. Based on the dilatometry results, specimens were sintered in a resistive graphite furnace under argon atmosphere between 1500°C and 1700°C by holding the sintering temperature for 30 minutes. Densities, crystalline phases, hardness and tenacity were determined, and micro-nanocomposites microstructures were analyzed. The samples Al_2O_3 : NbC: TaC sintered at 1700 ° C achieved the greater apparent density (~ 95% TD) and the sample sintered at 1600 ° C showed homogeneous microstructure and increased hardness value (15.8 GPa) compared to the pure alumina . The compositions with 3% inclusions are the most promising for future applications.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 <i>Materiais Cerâmicos</i>	<i>3</i>
2.1.1 Alumina.....	3
2.1. 2 Compósitos e nanocompósitos de matriz cerâmica.....	4
2.3 <i>Carbetos Refratários.....</i>	<i>7</i>
2.4 <i>Sinterização de compósitos cerâmicos.....</i>	<i>9</i>
2.4.1 Mecanismos de sinterização	9
2.4.2 Sinterização em estado sólido.....	11
2.5 <i>Propriedades mecânicas</i>	<i>16</i>
2.5.1 Dureza	16
2.5.2 Tenacidade à fratura.....	19
3. Objetivo.....	22
4. Materiais e Métodos.....	23
4.1 <i>Materiais</i>	<i>23</i>
4.2 <i>Fluxograma de processamento e caracterização</i>	<i>24</i>
4.3 <i>Obtenção de NbC nanométrico por moagem com reação.....</i>	<i>25</i>
4.4 <i>Caracterização das matérias primas.....</i>	<i>26</i>
4.5 <i>Processamento dos micro-nanocompósitos</i>	<i>27</i>
4.6 <i>Sinterização</i>	<i>29</i>
4.7 <i>Caracterização dos micro-nanocompósitos sinterizados</i>	<i>30</i>
5. Resultados e Discussão	34
5.1 <i>Caracterização dos materiais de partida.....</i>	<i>34</i>
5.1.1 Caracterização da alumina	34
5.1.2 Caracterização dos carbetos	36
5.2 <i>Micro-nanocompósitos.....</i>	<i>39</i>
5.2.1 Micro-nanocompósitos contendo 10, 15 e 25%vol de inclusões	40
5.2.2 Micro-nanocompósitos contendo 3%vol de inclusões	51
6. Conclusões.....	62
7. Referências.....	63

1. Introdução

A alumina é um dos materiais mais importantes do grupo de cerâmicas estruturais devido às suas excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, combinados à alta disponibilidade. É um material atraente para aplicação em engenharia, como, em anéis de vedação, isoladores de alta tensão, revestimento de fornos e ferramentas de corte ^[1, 2]. Os principais fatores limitantes no uso de alumina monolítica em ferramentas de corte na indústria de usinagem são: baixa tenacidade e baixa condutividade térmica, limitando a faixa de aplicação da ferramenta. Uma das maneiras mais utilizadas para melhorar as propriedades da alumina é o desenvolvimento de compósitos, pois estes combinam reforços em matriz cerâmica para criar materiais com propriedades superiores, como resistência mecânica, em comparação à matriz monolítica ^[1]. A superioridade dos compósitos em comparação aos materiais monolíticos depende de fatores como, processamento, materiais utilizados como matriz e reforços e interface matriz/reforço ^[3].

Os compósitos podem ser classificados em microcompósitos e nanocompósitos. Os microcompósitos podem ter em sua matriz materiais dispersos na forma de fibras (curtas ou contínuas), plaquetas, whiskers ou partículas. Nanocompósitos são materiais onde a segunda fase incorporada à matriz possui dimensões nanométricas.

A segunda fase ou reforço incorporado à matriz pode ser constituído por carbetos refratários ou nitretos, a presença de partículas de carbetos (NbC, TiC, WC, TaC, etc.) ou nitretos (TiN), em compósitos com matriz de alumina pode inibir o crescimento dos grãos da matriz, contribuindo para o aumento do desempenho final do material quanto, por exemplo, à resistência mecânica.

Pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas da alumina, principalmente tenacidade à fratura,

utilizando o efeito de transição de modo de fratura obtido com adição de partículas de diferentes tamanhos na matriz cerâmica ^[4, 5]. Em estudos recentes, pesquisadores ^[5, 6, 7, 8, 9], concluíram que a adição de segundas fases com partículas de tamanhos diferentes é um método eficiente para melhorar tanto a resistência mecânica, quanto a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos. Esses resultados motivaram o estudo do efeito de diferentes tipos e tamanhos de inclusões na matriz de alumina neste trabalho visando à obtenção de materiais com alta resistência para uso como ferramentas de corte.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Cerâmicos

A utilização de materiais cerâmicos nos últimos anos tem aumentado significativamente em diferentes aplicações, devido principalmente às características destes materiais em comparação a metais e polímeros.

Muitas cerâmicas podem ser utilizadas em altas temperaturas e são estáveis quimicamente, sendo largamente utilizadas como componentes estruturais. Devido a sua versatilidade e características, são aplicados em vários segmentos, principalmente nas indústrias automotivas ^[10, 11].

O desenvolvimento de cerâmicas estruturais, assim como de outros materiais, com melhores propriedades mecânicas depende do conhecimento das interações entre processamento, microestrutura e propriedades. Alumina, nitreto de silício, carbetos de silício e zircônia, chamadas cerâmicas estruturais tem como vantagem em relação aos aços, estabilidade química e térmica em temperaturas elevadas e excelente resistência ao desgaste ^[12].

2.1.1 Alumina

Cerâmicas à base de alumina são responsáveis por uma grande parte do consumo atual desse tipo de material pela engenharia ^[1, 12, 13, 14]. O aumento da utilização de cerâmicas de alumina está relacionado ao avanço da tecnologia de fornos de alta temperatura, o que contribuiu para o aumento na qualidade dos produtos sinterizados, principalmente em relação à pureza e à densidade do material.

Duas características fazem desse óxido um dos mais utilizados no mundo: (1) disponibilidade, pois as estimativas das reservas garantem o seu fornecimento por vários anos ^[15] e (2) propriedades, como refratariedade,

dureza, resistência ao ataque químico, alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, rigidez dielétrica alta e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos [2, 5, 16, 17].

As propriedades da alumina estão relacionadas ao caráter predominantemente iônico de suas ligações químicas e ao arranjo dos íons, Al^{+3} e O^{-2} , em estrutura hexagonal. Apresenta variadas estruturas polimórficas, sendo a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mais estável termodinamicamente, com ponto de fusão de aproximadamente 2046°C , proporcionando maior aplicação estrutural e comercial [18].

2.1. 2 Compósitos e nanocompósitos de matriz cerâmica

A utilização de uma única fase cerâmica produz materiais de uso limitado devido a sua fragilidade. Pesquisadores [19, 20, 21, 22] têm trabalhado com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas desses materiais com a incorporação de reforços, o que torna possível a redução no crescimento de grãos e o aumento da dureza.

Os compósitos formados a partir da inclusão de novos materiais à matriz podem exibir propriedades superiores às aquelas apresentadas por cerâmicas monolíticas [23]. A utilização destes materiais compósitos, por exemplo, pode proporcionar um aumento na tenacidade à fratura da matriz [24].

Materiais compósitos possuem propriedades sinérgicas de sua matriz e reforço podendo ser classificados pelo tipo de material da matriz (metálica, polimérica ou cerâmica) [25] e pelo tamanho do reforço utilizado (micro ou nano) [26].

A superioridade dessas propriedades depende de alguns fatores: processamento, materiais utilizados como matriz e reforço e interface entre matriz e reforço [23]. A escolha dos constituintes de um compósito cerâmico é muito importante para garantir que os mesmos mantenham sua integridade durante o processamento e uso.

Materiais que reajam quimicamente, que sejam solúveis uns nos outros, ou que formem eutético com baixo ponto de fusão, não podem ser

combinados. A compatibilidade entre os materiais pode ser prevista na maioria dos casos utilizando como referência os diagramas de fases existentes, determinados experimentalmente, ou por estimativas termodinâmicas baseadas nas energias livres de formação e reação^[34, 27].

Os compósitos classificados como microcompósitos podem ter em sua matriz materiais dispersos na forma de fibras (curtas ou contínuas), plaquetas, whiskers ou partículas, sendo que compósitos com adição de fibras ou whiskers apresentam uma maior tenacidade à fratura em relação aos compósitos contendo partículas. Esse aumento na tenacidade à fratura é possível devido à orientação unidirecional, ou seja, o alinhamento paralelo em uma única direção, promovendo mecanismos de tenacificação mais eficientes. Porém o processamento desses compósitos é mais complexo quando comparado ao processamento de compósitos contendo partículas^[3].

Na Figura 2.1 são apresentados alguns exemplos de arranjos microestruturais.

Figura 2.1: Ilustração esquemática dos reforços de microcompósitos cerâmicos, quanto à forma^[3].

Nos compósitos cerâmicos contendo partículas como reforços, há melhoria na tenacidade, sem perda significativa da dureza, e em alguns casos há aumento na condutividade térmica. O aumento no conjunto dessas propriedades leva a uma maior resistência ao desgaste e um desempenho melhor como

material aplicado a insertos para ferramentas de corte ^[28], e na indústria (aeroespacial e de motores mecânicos), onde o componente é exposto a altas temperaturas ^[29].

Nanocompósitos, assim como os microcompósitos, são materiais onde uma segunda fase é incorporada à matriz, sendo que essa segunda fase possui dimensões nanométricas. Estes materiais cerâmicos podem ser agrupados em quatro categorias: intragranular, intergranular, intra/intergranular ou nano/nano ^[26].

As dispersões intragranulares podem promover o controle do tamanho dos grãos da matriz durante a sinterização assim como, as dispersões intergranulares podem promover um controle maior nos contornos de grão, melhorando as propriedades mecânicas do material quando utilizado em altas temperaturas ^[30].

Na Figura 2.2 são apresentadas as quatro categorias de nanocompósitos.

Figura 2.2: Classificação dos nanocompósitos cerâmicos ^[26].

A adição de segundas fases em matriz cerâmica, pode levar a um aumento tanto da tenacidade à fratura como da resistência mecânica ^[31]. Entretanto, a presença dessas segundas fases altera o comportamento de

sinterização das cerâmicas, devido à diferença na temperatura de sinterização entre as fases, o que pode ocasionar uma redução da sinterabilidade^[32].

Nos compósitos em que o reforço é feito com partículas de material inerte, pode ocorrer efeito de ancoramento^[33], onde as partículas rígidas oferecem uma barreira física ao crescimento de grãos.

Durante o processo de densificação dois fatores relacionados às partículas inertes podem interferir, acarretando uma densificação menor que o esperado: (1) quantidade em volume de fase inerte incorporada à matriz^[3,33] e (2) incorporação de mais de uma fase à matriz cerâmica^[34, 35].

O material denominado micro-nanocompósito, une a vantagem da adição de partículas micrométricas (aumento de resistência mecânica) com a vantagem da adição de partículas nanométricas (aumento da tenacidade à fratura). Um exemplo de micro-nanocompósito foi apresentado por um grupo de pesquisadores^[36] que inseriram partículas micrométricas de TiC e nanométricas de TiN em uma matriz de alumina, tendo sido observado um aumento significativo na resistência mecânica e tenacidade.

A presença de partículas de carbeto (NbC, TiC, WC, etc.) ou nitretos (TiN) em compósitos com matriz de alumina pode inibir o crescimento dos grãos da matriz, contribuindo para o aumento do desempenho final do material quanto, às resistências mecânica e ao desgaste^[37, 38]. Carbeto refratários apresentam elevada dureza, boa estabilidade térmica e química^[39].

2.3 Carbeto Refratários

Os carbeto metálicos são formados principalmente por elementos de transição, possuem propriedades interessantes, tais como, elevada dureza e resistência à corrosão, e muitas vezes elevadas condutividades térmica e elétrica.

Essas propriedades os tornam materiais atrativos para aplicações como revestimentos e barreiras de difusão. Os carbeto refratários ZrC, HfC, NbC e TaC, tem chamado atenção de pesquisadores^[40, 41], e têm sido utilizados como materiais estruturais de alta temperatura, como constituintes duros em compósitos com matriz metálica, ou revestimentos de ferramentas de corte^[40, 41, 42].

Os carbetos (SiC, TiC, ZrC, WC, BC), nitretos (Si_3N_4 , TiN, BN) e boretos (TiB_2) metálicos são utilizados juntamente com a alumina para formação de compósitos de matriz cerâmica, estes compósitos tem assumido notável importância em aplicações onde elevada dureza e resistência a altas temperaturas são exigidas [25, 40].

O NbC pode ser utilizado como reforço em matriz de alumina como substituição ao TiC, material empregado em ferramenta de corte comercial, devido à semelhança em algumas propriedades.

Algumas propriedades dos carbetos utilizados neste trabalho estão descritas abaixo:

- *Carbeto de tungstênio* (WC) pertence ao grupo de materiais cerâmicos avançados com grande importância industrial. Além de alta dureza apresenta alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, resistência ao choque térmico, condutividade térmica e boa resistência à corrosão [43, 44]. Alumina e WC apresentam dureza similar, porém o WC possui valores maiores de tenacidade à fratura e módulo de elasticidade, assim quando adicionado à alumina como segunda fase pode trazer um aumento na tenacidade a fratura da matriz [43].
- *Carbeto de nióbio* (NbC) possui ponto de fusão elevado, boa condutividade elétrica e alta dureza. Alumina e NbC possuem coeficientes de expansão térmica semelhantes, o que garante a redução das tensões residuais produzidas durante os processos de aquecimento e resfriamento, impedindo o aparecimento de fissuras [28].
- *Carbeto de tântalo* (TaC) possui altas temperatura de fusão, dureza, resistências a ataque químico, à oxidação e ao choque térmico e excelentes propriedades térmicas [45, 46, 47].

A presença de partículas de carbetos ou nitretos em compósitos com matriz de alumina pode inibir o crescimento dos grãos da matriz, este fato é

importante para o desempenho final do material, ocasionando o aumento da sua resistência mecânica e ao desgaste^[48].

2.4 Sinterização de compósitos cerâmicos

Sinterização é um processo termicamente ativado, no qual um conjunto de partículas de determinado material, já conformado, une-se com o aquecimento a temperaturas entre 50% e 90% da temperatura de fusão^[49]. A força motriz para que ocorra a sinterização vem da redução da energia livre total do sistema. Ela é acompanhada pela redução na área de superfícies e interfaces do compacto^[49].

Estudos sobre sinterização visam compreender como variáveis de processamento (temperatura, tamanho de partícula, pressão aplicada, atmosfera de sinterização, aditivos, taxa de aquecimento e tempo de patamar) influenciam na microestrutura final do material. Entender o processo de sinterização é muito importante, já que esta é parte integrante de processos de fabricação em massa de peças metálicas e cerâmicas^[49].

Sendo assim, controlar o processo significa prever propriedades do material denso a partir das matérias primas. Compreender o processo de sinterização torna possível a modificação das condições de sinterização ou características da matéria prima para produção de peças com melhores propriedades^[49].

A sinterização em cerâmicas pode ocorrer por diferentes processos, entre eles: no estado sólido e na presença de fase líquida^[50].

2.4.1 Mecanismos de sinterização

A sinterização pode ocorrer por vários mecanismos de transporte de massa, estes podem ser separados em duas categorias principais, superficial e volumétrico^[27, 51], Figura 2.3.

Figura 2.3: Mecanismos de transporte de massa ^[52].

Ambos contribuem para a união de partículas, mas apenas a segunda categoria de mecanismo de transporte é responsável pela densificação e retração dos materiais. Para a densificação ocorrer, o transporte de matéria deve ser do interior da partícula para o pescoço ^[49, 53].

Os mecanismos mais importantes nos processos de sinterização envolvem difusão volumétrica de matéria ^[27, 51, 52]. Na Tabela 2.1 estão listados os principais mecanismos.

Tabela 2.1: Mecanismos de transporte de matéria ^[27, 51, 52].

Categoria	Meio de Transporte	Origem	Destino
Superficial	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço
	Difusão na superfície	Superfície	Pescoço
Volumétrica	Difusão no contorno de grão	Contorno de grãos	Pescoço
	Difusão pela rede cristalina	Defeitos Contorno de grãos	Pescoço
	Escoamento viscoso	Volume	Pescoço

Processos de transporte superficial ocasionam o crescimento do pescoço sem mudar o espaçamento entre as partículas, ou seja, sem provocar retração. A difusão superficial e a evaporação- condensação são os principais mecanismos responsáveis pelo transporte superficial durante a sinterização ^[49].

O mecanismo de evaporação- condensação é caracterizado por um aumento da pressão de vapor com o aumento da temperatura. A evaporação ocorre preferencialmente a partir de superfícies planas ou convexas das partículas, enquanto que a deposição ocorre nos pescoços, regiões de formato côncavo. Este processo costuma ser dominante, principalmente para os pós-finos, que possuem elevada área de superfície específica e alta pressão de vapor ^[51].

O transporte de matéria por difusão superficial ocorre pelo movimento na extensão das superfícies das partículas, que são rugosas e possuem maior quantidade de defeitos. Este mecanismo não contribui para a densificação do material, mas influencia o processo de crescimento de grãos ^[51].

No mecanismo de difusão em volume via contorno de grão, a matéria é removida ao longo dos contornos, e depositada na intersecção dos contornos com a superfície do pescoço ^[51].

O transporte de massa pode ser considerado como sendo a movimentação das vacâncias ao longo da rede cristalina, do volume para os poros ou contornos de grão. O desaparecimento desse tipo de defeito nas regiões de interface evidencia a ocorrência de densificação ^[51].

O escoamento viscoso inicia-se durante o processo de aquecimento, quando há formação de uma fase líquida de alta viscosidade responsável pela movimentação de matéria para a região do pescoço ^[32].

2.4.2 Sinterização em estado sólido

Na sinterização em estado sólido, fenômenos de transporte de matéria associados às altas temperaturas transformam um pó compactado em um sólido rígido, sendo a difusão o processo predominante ^[54]. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com tamanhos de poros menores terão uma menor distância média e uma maior curvatura para a difusão entre os poros e o contorno de grão, favorecendo uma densificação mais rápida ^[49].

O processo de sinterização em estado sólido pode ser dividido em três estágios (inicial, intermediário e final), esses estágios representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente.

Tabela 2.2: Características dos quatro estágios da sinterização ^[51].

Estágios	Processo de densificação	Perda de área superficial	Densidade Relativa	Crescimento de grãos
Inicial	Crescimento do pescoço.	Significante > 50%.	até ~65%	Mínimo
Intermediário	Arredondamento dos poros e alongamento.	Perda da porosidade aberta.	~65% a 90%	Aumento do tamanho de grãos e poros.
Final	Fechamento de poros, densificação final.	Desprezível	>90%	Crescimento extensivo de grãos e poros.

Durante o estágio inicial as partículas do compacto a verde se ligam através do crescimento do pescoço e formação de contorno de grão na junção entre elas, os contornos de grão são formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto reduzindo a energia total do sistema. A retração nesse estágio é de no máximo 5%, as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial e os poros formam uma malha interconectada conhecida como porosidade aberta, Figura 2.4 (1) ^[49, 53, 55].

No estágio intermediário ocorre boa parte da densificação, simultaneamente têm-se crescimento dos grãos e arredondamento dos poros. Este estágio é caracterizado por uma rede de poros interconectados, essa rede começa a retrair se aproximando da forma de canais cilíndricos. O término desse estágio acontece quando esta estrutura conectada atinge cerca de 90% da densidade teórica do material, Figura 2.4 (2) ^[49, 53, 55].

Os poros tornam-se isolados como consequência da densificação, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos no estágio final da sinterização, Figura 2.4 (3) ^[53, 60]. Esse estágio é caracterizado pela transição da fase de poros contínuos para uma fase descontínua.

Os poros podem permanecer nos contornos de grão sendo totalmente eliminados neste estágio ou, no caso de ocorrer crescimento descontínuo de grão, podem ser envolvidos e aprisionados no interior do grão, impossibilitando sua eliminação, Figura 2.4 (4) ^[49, 53, 55].

A Figura 2.4 é uma representação geral da estrutura dos poros e grãos durante as etapas de sinterização. A densidade aumenta gradualmente de (1) para (5).

Figura 2.4: Estágios de sinterização no estado sólido ^[55].

Durante a densificação do material além da redução de energia livre do sistema, ocorre outro fenômeno que é o crescimento de grãos. Crescimento de grão é o termo utilizado para descrever o aumento do tamanho médio de grão de um material policristalino, ocorre quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície associada aos mesmos, promovendo uma redução do número médio de grãos, com o crescimento de alguns à custa do desaparecimento de outros ^[56]. Durante a sinterização a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente, sendo o crescimento de grãos um fenômeno fundamental para a densificação do material ^[57, 58].

Quando um agregado policristalino é aquecido, os contornos de grãos começam a se movimentar, alguns grãos desaparecem e o tamanho médio de grãos aumenta. Se todos os grãos possuem a mesma energia, formam-se grãos de seis lados com ângulos de 120° [50].

Grãos com menos de seis lados têm contornos côncavos quando observados do centro dos grãos, tendo a predisposição de retrair e desaparecer quando os contornos migram para seu centro de curvatura. Grãos com mais de seis lados têm contornos convexos que tendem a crescer e grãos de seis lados são propensos a não crescer [50].

A Figura 2.5 apresenta esquematicamente grãos policristalinos em duas dimensões, mostrando o movimento de alguns grãos.

Figura 2.5: Representação mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão [50].

Para um material com uma única fase, a taxa de crescimento de grão é diretamente proporcional à velocidade do contorno de grão, v_b , que pode ser expressa por:

$$V_b = M_b F_b \quad (A)$$

onde M_b é a mobilidade intrínseca do contorno dependente da temperatura, que pode ser expresso por:

$$M_b = M_0 \exp\left(\frac{-Q_b}{RT}\right) \quad (B)$$

Onde Q_b é a energia de ativação para o movimento dos contornos de grão, R é a constante e F_b é o gradiente de energia livre gerado pelas diferenças de curvatura dos contornos, dado por:

$$F_b = \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (C)$$

onde r_1 e r_2 são os raios de curvatura dos contornos de grão e γ_b é a energia do contorno de grão por unidade de área.

Assumindo que a curvatura do contorno $1/r_1 + 1/r_2$ é igual a $1/G$, onde G é o diâmetro médio do grão, a taxa de crescimento de grão é:

$$G^2 - G_0^2 = M_b \gamma_b t \quad (D)$$

onde G_0 é o tamanho de grão para o tempo t igual a zero ^[50].

O crescimento exagerado de grãos é um acontecimento indesejável, porque diminui a densidade de contornos de grãos, diminuindo assim a taxa de densificação, e uma microestrutura não homogênea com grãos grandes e porosidade intragranular, afeta negativamente as propriedades mecânicas ^[49].

A força motriz para o crescimento de grãos e a mobilidade dos contornos é reduzida pela presença dos poros nos contornos, devido a esse fato, o crescimento exagerado de grãos é pequeno durante os primeiros estágios da sinterização ^[49].

Mas, quando a porosidade volumétrica é suficientemente baixa e o tamanho de grão é grande, os contornos de grão podem passar pelos poros, aprisionando-os dentro dos grãos ^[49].

2.5 Propriedades mecânicas

Embora o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos seja, em diversos aspectos, superior ao de outros materiais, algumas características são negativas. Uma das razões porque os materiais cerâmicos não são empregados mais amplamente em engenharia com fins estruturais é a sua fratura frágil ^[59].

Estes materiais normalmente não apresentam deformação plástica apreciável e sua resistência ao impacto é reduzida, isto é, apresentam baixa tenacidade.

As propriedades mecânicas de materiais cerâmicos como dureza e tenacidade à fratura podem ser determinadas por testes de indentação ^[60].

A carga escolhida para os testes pode ser nano, micro ou macro permitindo assim o estudo de um local ou de propriedades mecânicas globais. As propriedades mecânicas são determinadas pela análise das dimensões geométricas da indentação residual ^[61].

2.5.1 Dureza

A dureza de um material é definida como uma medida da sua reação ao tipo de tensão imposta, quando ocorre em uma cerâmica sob um penetrador afiado e duro é geralmente uma combinação complexa de deformação plástica e microfissuras ^[62].

Teste de dureza é um meio prático de investigar as propriedades mecânicas de um pequeno volume de material ^[60,63]. As técnicas de indentação são as mais utilizadas para medir a dureza de um material, por sua simplicidade e necessidade de amostras pequenas ^[64].

Para materiais frágeis, a dureza pode ser obtida por testes simples como impressão Vickers, Knoop, Berkovich e Rockwell. A impressão Vickers é a maneira mais simples de determinar a dureza em relação aos demais testes ^[65].

Para medidas de microdureza são utilizadas cargas até 1kgf, já para baixa dureza tem-se cargas entre 1 e 5kgf e para dureza padrão ou real, cargas acima de 5 kgf [65].

Não há, porém, uma propriedade bem definida dos materiais chamada dureza, e o que todos esses testes medem é a combinação do comportamento elástico-plástico desses materiais. O ensaio para determinação da dureza Vickers consiste no uso de uma pirâmide de base quadrada com ângulo de 136° que é pressionada sobre a superfície da amostra polida, Figura 2.6 [66].

Figura 2.6: Indentador Vickers [67] cuja profundidade de entalhe é 1/7 do comprimento da diagonal.

A dureza Vickers (HV) é calculada através da equação (E), conforme norma ASTM C 1327-99 [67].

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (E)$$

Onde:

HV: dureza Vickers [kgf/mm^2]

P: carga aplicada [kgf]

d: diagonal do losango retangular obtido na impressão [mm]

Um balanço geral de energia para o processo de impressão Vickers pode ser formulado onde o trabalho externo aplicado pelo indentador é consumido na deformação e no processo de fratura do material. O trabalho é convertido em uma componente de energia superficial, proporcional à área de contato da pirâmide ^[68].

Vários parâmetros influenciam no resultado de um ensaio de dureza ^[65, 69, 70]: (i) carga aplicada: cargas muito baixas deixam impressões muito superficiais; (ii) tamanho e morfologia de grãos: materiais com grãos pequenos são mais duros; (iii) superfície: deve estar polida e plana; (iv) porosidade: alta porosidade da amostra reduz a dureza, a densidade é fator primordial; (v) temperatura: com o aumento da temperatura, há variação no valor da dureza. A dureza possui uma dependência inversa com a carga aplicada, ou seja, quando a carga é aumentada o valor de dureza tende a diminuir, até atingir um valor constante independente da carga ^[68, 71].

Figura 2.7: Dureza Vickers (H) em função da carga aplicada (P), indicando a transição para um valor constante de dureza ^[68].

2.5.2 Tenacidade à fratura

Tenacidade à fratura é um importante parâmetro para descrever a capacidade de resistência de uma cerâmica estrutural para propagação de trincas. Nos materiais frágeis a ausência de deformação plástica faz com que ocorram fraturas e trincas para o alívio de tensões ^[72, 73, 74].

O método de fratura por indentação é uma das técnicas mais simples para determinação da tenacidade à fratura de materiais frágeis como as cerâmicas ^[74]. Esta técnica permite a avaliação da tenacidade em amostras pequenas, de materiais policristalinos ou amorfos. Não é considerado como sendo um método de medição confiável para tenacidade à fratura em termos absolutos, mas para efeito de comparação entre materiais da mesma classe este método é bem aceito ^[75].

A indentação Vickers em superfícies polidas é acompanhada pela formação de trincas em cada vértice da impressão. Para quantificar a dureza Vickers e tenacidade à fratura, toda a atenção ainda tem sido dirigida para as configurações de trincas clássicas bem definidas (Palmqvist ou half-penny) ^[75].

Em sistemas do tipo half-penny são desenvolvidas trincas formadas como resultado de indentação Vickers e que chegam à superfície como radial mediana. Neste sistema, a força motriz para o campo de tensão da trinca é formada por uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca durante o carregamento, e uma componente plástica, responsável pela extensão da trinca superficial durante o descarregamento ^[76].

No caso dos sistemas tipo Palmqvist as trincas formam-se durante o carregamento localizado causado por deformação plástica associada ao contato. Em alguns materiais frágeis, em corpos de prova com superfície polida e com tenacidade relativamente alta, trincas de superfície radiais rasas, podem se formar a cargas de indentação relativamente baixas antes da trinca mediana de subsuperfície ^[76].

A Figura 2.8 representa uma comparação entre os sistemas Palmqvist e half-penny e a figura 2.9 apresenta os mesmos sistemas em cortes tridimensionais.

Figura 2.8: Comparação dos sistemas ao redor da impressão Vickers (a) half-penny (b) Palmqvist ^[77].

Figura 2.9: Sistemas de trincas (a) Palmqvist (b) Half-penny ^[78].

A obtenção da tenacidade à fratura requer uma medição direta do tamanho da trinca half-penny ou Palmqvist obtida por indentação Vickers.

Para indentação Vickers, considerando que o comprimento da trinca é superior a semi-diagonal da impressão e a geometria é centrada em relação ao ponto de aplicação da carga na zona de deformação, tem-se que a expressão

básica que avalia a tenacidade à fratura do material é dada pela equação (F) [74, 79].

$$K_c = \beta \frac{P}{c^{3/2}} \quad (F)$$

Onde:

P: carga de indentação

β : constante para um dado material e uma dada geometria do indentador

Considerações mais detalhadas no modo como o volume de impressão plástica é acomodado pela matriz elástica nos arredores mostram que esta constante (β) depende da razão entre o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) [74].

Existe um número grande de equações propostas pela literatura para determinar a tenacidade à fratura. A partir de uma revisão realizada em trabalhos anteriores pesquisadores [77] concluíram que é possível resumir a maioria das relações em dois grupos de acordo com a razão carga e comprimento, $P/c^{3/2}$ e $P/l^{3/2}$, dependendo do modo da trinca, ou seja, radial-mediana ou Palmqvist.

$$K_{IC(RM)} = \Pi \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Equação para trinca radial-mediana} \quad (G)$$

$$K_{IC(P)} = \Pi \frac{P}{l^{3/2}} \quad \text{Equação para trinca Palmqvist} \quad (H)$$

Onde:

$$\Pi = p (E/H)^r$$

Para identificação do tipo de trinca além das relações citadas anteriormente, a observação direta em microscópio, após leve desbaste da superfície do corpo de prova indentado também pode ser utilizada. Com o desbaste, uma fina camada superficial do corpo de prova é removida, e a observação da região próxima ao vértice da indentação é possível.

3. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de micro-nanocompósitos com propriedades melhores em relação à alumina monolítica, como, tenacidade à fratura e dureza, através do estudo do processamento de diferentes composições, com adições de NbC nanométrico e WC ou TaC micrométricos, caracterização microestrutural e física, visando possibilitar seu uso como material para fabricação de ferramentas de corte.

4. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram realizados estudos quanto à densificação, microestrutura e propriedades mecânicas de micro-nanocompósitos à base de alumina com inclusões nanométricas de NbC e micrométricas de WC/TaC.

São apresentados nesta seção as características dos materiais utilizados neste trabalho, o processamento e os métodos de análise para caracterização das matérias primas e dos corpos de prova.

4.1 Materiais

Neste trabalho são utilizadas as seguintes matérias - primas:

- Óxido de nióbio (Nb_2O_5), com 98,5 % de pureza – CBMM.
- Alumínio metálico, com 99,7 % de pureza – ALCOA.
- Carbono amorfo na forma de negro de fumo, com 99,5% de pureza – CABOT.
- Alumina comercial nanométrica (AKP-53 – Sumitomo Chemical, Japão) de alta pureza (99,995%).
- Alumina comercial CT 3000SG micrométrica, com 99,8% de pureza – ALMATIS.
- Carbetto de tungstênio (WC), com 99,91 % de pureza – JB Química Ind. e Com. Ltda.
- Carbetto de tântalo (TaC) – H.C. Starck.

4.2 Fluxograma de processamento e caracterização

Nesta seção são apresentadas as etapas de processamento e caracterização do NbC e micro-nanocompósito, um fluxograma resumido está na figura 4.1.

Figura 4.1: Processamento e caracterização dos materiais utilizados.

4.3 Obtenção de NbC nanométrico por moagem com reação

Para obtenção dos micro-nanocompósitos Al_2O_3 : NbC: WC e Al_2O_3 : NbC: TaC foi adicionado NbC nanométrico, obtido pelo método de moagem reativa. As moagens foram realizadas em moinho de alta energia [80, 86, 87], obedecendo a seguinte reação de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 :

A alumina* (AKP-53 nanométrica) adicionada à composição para obtenção de NbC tem o intuito de minimizar a formação de agregados [81]. A moagem reativa foi realizada em moinho de alta energia, SPEX, com frasco e esferas de aço endurecido, Figura 4.2, cada esfera com ~10mm de diâmetro, usando a relação esfera: material de 4:1 em peso, as condições de processo foram definidas em trabalhos anteriores [81, 82]. O pó obtido por moagem reativa foi desaglomerado em moinho planetário Pulveresette 7 FRITSCH, utilizando-se frasco e esferas de aço endurecido, cada esfera com ~10mm de diâmetro, usando a relação esfera: material de 5:1 em peso. O processo de desaglomeração do pó é feito em meio alcoólico com adição de defloculante, 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), por 1 hora. O ferro, oriundo dos processos de moagem e desaglomeração, foi removido por lixívia ácida utilizando-se solução aquosa de 20% de ácido clorídrico, para maior rapidez no processo de lixívia foi realizada centrifugação com duração de 30 minutos e velocidade de 80 rpm.

Figura 4.2: (a) Moinho Spex e (b) Frasco e esferas de aço.

4.4 Caracterização das matérias primas

As análises por difração de raios X foram realizadas utilizando radiação $K\alpha_{(Cu)}$, com varredura de 2θ entre 20 e 80°, para determinação das fases cristalinas.

A difração de raios-X é baseada na relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (J)$$

Onde:

n = ordem de difração

λ = comprimento de onda dos raios X

θ = ângulo de incidência dos raios X

A medida da distribuição do tamanho de partículas foi realizada pelo método de espalhamento de laser, em granulômetro Cilas, modelo 1064, utilizando pirofosfato de sódio como agente dispersante.

O tamanho de cristalito do NbC foi obtido através do alargamento dos picos de difração de raios X, utilizando-se a equação de Scherrer dada por:

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (K)$$

Onde:

t = tamanho de cristalito

K = constante

θ_B = ângulo de Bragg

B = alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade

A constante K pode variar de 0,5 a 2,0 dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho dos cristalitos, que depende da

distribuição, forma e simetria do cristalito. Scherrer considera K sendo igual a 0,9 ^[83].

Para as medidas de área específica superficial foi utilizado o método de adsorção física de gás, BET (Brunauer, Emmett e Teller). A técnica de BET consiste na medida da quantidade de gás necessária para saturar a superfície da amostra. É medida a quantidade de gás adsorvido na superfície versus a pressão parcial.

Assumindo que cada molécula de gás ocupa uma área precisa, a área superficial da amostra testada é calculada através do comportamento de adsorção ^[84]. Os valores de tamanho médio de partícula foram calculados a partir dos resultados da área superficial específica utilizando a fórmula abaixo:

$$P = \frac{6}{A \rho} \quad (L)$$

Onde:

P: tamanho médio de partícula

A: área superficial específica

ρ : densidade do pó

A análise por microscopia eletrônica foi empregada para observação da forma e tamanho das partículas das matérias-primas. Para evitar aglomeração, as amostras foram desaglomeradas em ultrassom utilizando acetona como meio líquido. As análises foram realizadas em microscópios eletrônicos de varredura: tabletop, modelo TM3000-Hitachi, Philips, modelo XL 30 e Jeol JSMG70/FEG.

4.5 Processamento dos micro-nanocompósitos

Os micro-nanocompósitos foram obtidos através da mistura de alumina CT3000SG, NbC nanométrico (moagem com reação), carbetto de tungstênio micrométrico contendo as fases WC e W₂C ou TaC micrométrico. A moagem do material de partida foi realizada em moinho tipo attritor, por 1 hora, com

velocidade de 300 rpm e álcool etílico, como meio líquido. Foram utilizados jarro, esferas e hastes de alumina e adicionados à mistura 0,5% em peso de ácido oleico como lubrificante e 0,2% em peso de PABA como dispersante. Os pós secos em rotoevaporadora FISATON modelo 802, a 70 °C, foram colocados em estufa a 120°C, por 12 horas para completa secagem e passados em peneiras de nylon malha 80 para desintegração dos aglomerados fracos. As composições estudadas e seus códigos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Código e composição dos micro-nanocompósitos.

Códigos	Al₂O₃ (%vol)	Inclusões (% vol)	Densidade teórica (g/cm³)
AN15W10	75	15% NbC e 10%WC	5,68
AN10W5	85	10% NbC e 5% WC	4,92
AN6W4	90	6% NbC e 4% WC	4,66
AN2W1	97	2% NbC e 1% WC	4,17
AN2T1	97	2% NbC e 1% TaC	4,15

A densidade teórica dos compósitos foi calculada utilizando-se regra das misturas, equação (M).

$$\frac{1}{\rho_{compósito}} = \sum \frac{\% \text{ massa componentes}}{\rho_{componentes}} \quad (M)$$

Os corpos de prova cilíndricos com 7 mm de diâmetro e 10 mm de altura foram conformados para os ensaios de dilatométrica por prensagem uniaxial em matriz de aço lubrificada com ácido oléico, pressão de 50 MPa, após a conformação, foram encapsulados e prensados isostaticamente em meio líquido com pressão de 200 MPa.

Para o estudo de sinterização foram conformados corpos de prova de todas as composições na forma de pastilhas cilíndricas com ~10 mm de diâmetro e 3 mm de altura, estas foram prensadas uniaxialmente a 50 MPa, encapsuladas e prensadas isostaticamente a 200 MPa.

4.6 Sinterização

O estudo de retração dos corpos de prova foi realizado em dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402C, utilizando suporte de grafite; os ensaios foram realizados em fluxo de argônio, com taxa de aquecimento de 20°C/minuto até 1800°C, essa temperatura foi mantida por 1 hora.

A dilatometria apresenta a variação dimensional do corpo de prova à medida que este é aquecido e resfriado. A variação na taxa de retração linear do corpo de prova é medida ao longo do processo sendo possível no final obter a variação do comprimento do mesmo. A densidade relativa foi calculada de acordo com a equação (N):

$$\Delta\rho = \frac{\left(\frac{L_0}{L(t)}\right)^3 \times \rho_0}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (N)$$

Onde:

L_0 : comprimento inicial

$L(t)$: comprimento no tempo t

ρ_0 : densidade inicial (g/cm³)

ρ_{TD} : densidade teórica (g/cm³)

As temperaturas utilizadas para sinterização dos micro-nanocompósitos e da alumina tiveram como base os resultados obtidos nos ensaios de dilatometria.

A sinterização sem pressão foi realizada em forno com elemento resistivo de grafite, Thermal Technology. As sinterizações foram realizadas entre 1500° e 1700°C, em atmosfera de argônio para evitar a oxidação dos carbetos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 7°C/ min até 400°C para retirada dos aditivos e 15°C/ min até a temperatura de patamar, mantida por 30 minutos.

4.7 Caracterização dos micro-nanocompósitos sinterizados

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de imersão em água utilizando-se o Princípio de Arquimedes. Os corpos de prova foram fervidos em água destilada por 2 horas e pesados em balança analítica. A equação (N) foi utilizada para cálculo da densidade aparente.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_l \quad (\text{O})$$

Onde:

m_s : massa seca (g)

m_u : massa úmida (g)

m_i : massa imersa (g)

ρ_l : densidade da água (g/cm³)

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se os equipamentos da marca Philips, modelo XL 30, Hitachi – modelo TM3000 (tabletop). Foram analisados modo de fratura e distribuição dos carbeto na matriz em amostras fraturadas.

Para determinação de tamanho de grãos da alumina, os corpos de prova foram cortados, embutidos em resina desbastados em SiC e polidos com suspensão de diamante, de 30 μm a 1 μm , até obtenção de acabamento espelhado.

O estudo da distribuição e tamanho de grãos de alumina foi realizado utilizando-se o software Quantikov nas amostras de micro-nanocompósitos polidas e atacadas termicamente ao ar, em temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização, por 10 minutos. Para a remoção de possíveis impurezas depositadas na superfície após o ataque térmico as amostras foram levemente polidas com suspensão de diamante com diâmetro médio de partículas de 1 μm . Antes de serem recobertas com ouro, as amostras foram limpas em acetona, em ultrassom por 5 minutos e secas em estufa.

A contagem de tamanho de grãos não foi realizada diretamente nas imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, pois os contornos de grãos não foram totalmente detectados pelo software, Figura 4.3.

Figura 4.3: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do micro-nanocompósito AN2T1 sinterizado a 1600°C, após corte, polimento e ataque térmico a 1500°C.

Devido ao surgimento de problemas no tratamento das imagens utilizando o software, como a inserção manual de contornos de grãos, uma técnica semiautomática utilizando transparências para obtenção de uma malha de contornos de grãos foi aplicada e apresentou resultados melhores, sendo possível realizar a contagem de tamanho pelas áreas em branco e totalmente fechadas, Figura 4.4.

Figura 4.4: Exemplo do processamento de imagens para contagem de tamanho de grãos obtido por (a) filtros do software analisador de imagens (b) com o uso de malha nos contornos de grãos.

Para os ensaios de dureza foi utilizado o método de impressão Vickers, as amostras polidas foram preparadas conforme descrito anteriormente. A carga aplicada foi de 10 kfg, com duração de 15 s. Para a realização dos ensaios foi utilizado durômetro Buehler Macro Vickers 5112, as marcas da indentação foram medidas no microscópio do próprio equipamento.

A determinação da tenacidade à fratura das amostras foi realizada a partir da impressão Vickers. O comprimento das trincas foi medido no microscópio óptico do equipamento de dureza, como apresentado na Figura 4.5. A medida das trincas foi utilizada no cálculo da tenacidade à fratura.

Figura 4.5: Trincas ao redor de uma indentação Vickers.

O perfil das trincas foi avaliado para escolha da equação a ser utilizada na determinação dos valores de tenacidade, para isto foi realizado polimento com suspensão de diamante com partículas de diâmetro 1µm, e observação em microscópio óptico. A relação c/a também foi utilizada como base para escolha da equação, as trincas apresentaram o perfil do tipo radial-mediana. A faixa de valores da relação c/a obtidos ficou acima de 2,7. Foi selecionada a equação de Anstis ^[85] com base nos dados observados.

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

Onde:

K_{IC} : tenacidade à fratura

E: módulo de elasticidade

H: dureza

P: carga aplicada

c: comprimento do centro de impressão até a ponta da trinca.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos materiais de partida

Nesta seção serão discutidos os resultados de caracterização dos materiais de partida utilizados no processamento dos micro-nanocompósitos.

5.1.1 Caracterização da alumina

A etapa de moagem em attritor foi realizada como descrito na seção 4.5 com o intuito de estudar o efeito da moagem sobre a alumina.

Foi realizada análise de difração de raios-X, Figura 5.1, para detecção das fases presentes na alumina após moagem em attritor, a fase de alumina alfa foi a única observada.

Figura 5.1: Difratoograma de raios X da alumina CT3000SG sem adições após moagem em attritor.

A Tabela 5.1 apresenta a comparação dos valores da distribuição de diâmetros obtidos pelo método de espalhamento de laser, em granulômetro Cilas,

da alumina CT3000SG como recebida e após a etapa de moagem, observa-se a diminuição no diâmetro da alumina. A eficiência da moagem é observada através do valor da área de superfície específica obtido por BET e diâmetro esférico equivalente, assim como por microscopia eletrônica de varredura, Figura 5.2.

Tabela 5.1 Tamanho de partícula, diâmetros e área superficial da alumina CT3000SG como recebida e após moagem em attritor.

	D(10) (μm)	D(50) (μm)	D(90) (μm)	Diâmetro médio (μm)	Área Superficial (m^2/g)	D esférico eq. (μm)
Al_2O_3	0,19	0,83	8,88	2,61	7,4	0,20
Al_2O_3 (attritor)	0,11	0,56	1,94	0,84	9,5	0,16

Figura 5.2: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina CT3000SG (a) como recebido (b) após moagem em attritor.

A distribuição de tamanho de partículas está representada na Figura 5.3, é possível observar pelo gráfico a diminuição das partículas grosseiras maiores que aproximadamente $8\mu\text{m}$, aumentando assim a homogeneidade do material.

Figura 5.3: Distribuição de tamanho de partículas da alumina como recebida e após moagem em attritor.

5.1.2 Caracterização dos carbetos

Foi utilizada a técnica de difração raios-X para detecção das fases cristalinas presentes nos carbetos, Figura 5.4. No difratograma do WC observa-se a presença de duas fases, WC e W_2C . Duas fases também são observadas no difratograma do NbC, NbC e Al_2O_3 , esta decorrente do processo de obtenção do NbC nanométrico por moagem reativa. Observa-se também que os picos referentes ao NbC são mais largos em comparação aos demais, esse alargamento deve-se ao menor número de planos que difratam os raios X, em função das pequenas dimensões dos cristalitos.

Figura 5.4: Difratogramas de raios X dos carbetos.

Foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho de partículas, Figura 5.5, e os valores de diâmetro médio são apresentados na Tabela 5.3, assim como a área superficial específica obtida por BET. O método de espalhamento de laser no granulômetro Cilas não foi adotado para o NbC, por se tratar de um material nanométrico. Utilizando-se o difratograma do material foi efetuado o cálculo, como descrito na seção 4.4, para o tamanho de cristalito, sendo 26,5 nm o valor encontrado.

Comparando-se os valores de diâmetro médio e o tamanho de cristalito (26,5 nm) com os diâmetros esféricos equivalentes de cada material, observa-se uma diferença considerável, essa diferença é atribuída a presença de aglomerados de cristalitos densos formados por NbC, WC e TaC que não é penetrado pelo gás utilizado no ensaio de área superficial.

Tabela 5.3: Valores dos diâmetros das partículas dos carbetos e área superficial específica.

	D(10) (μm)	D(50) (μm)	D(90) (μm)	Diâmetro médio (μm)	Área Superficial (m^2/g)	D esférico eq. (μm)
NbC/ Al_2O_3	—	—	—	—	16,7	0,047
WC	0,77	2,59	16,36	5,52	1,5	0,26
TaC	0,72	2,37	13,30	4,69	1,07	0,40

Figura 5.5: Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas.

As morfologias dos carbetos podem ser observadas na Figura 5.6, com a presença de aglomerados de partículas e a presença de partículas de granulometria grosseira nas amostras de carbeto de tântalo e carbeto de tungstênio, Figuras 5.6 (b) e (c).

Figura 5.6: Micrografias dos pós de partida (a) NbC, (b) WC e (c) TaC.

5.2 Micro-nanocompósitos

A caracterização dos micro-nanocompósitos será apresentada em duas etapas, primeiramente as composições estudadas contendo de 10 a 25%vol de inclusões em matriz de alumina, e depois, as composições contendo 3%vol de inclusões. Na formulação dos micro-nanocompósitos foi utilizada a alumina CT3000SG como recebida.

5.2.1 Micro-nanocompósitos contendo 10, 15 e 25%vol de inclusões

As composições dos micro-nanocompósitos após moagem em attritor foram analisadas por difração de raios X para detecção das fases presentes, observa-se apenas a presença dos compostos esperados, Figura 5.7.

Figura 5.7: Difratomogramas de raios X dos micro-nanocompósitos AN6W4, AN10W5 e AN15W10.

Os resultados de distribuição de tamanho de partículas, Figura 5.8, mostram que após a moagem todos os materiais apresentam distribuição semelhante, indicando que a adição dos carbetos à alumina ocasiona pequena variação, mesmo com adições de 25% de carbetos. Resultados semelhantes foram observados em trabalhos anteriores ^[86, 87]. A presença de partículas de tamanhos maiores, ~10 μm, evidencia que a moagem não foi eficiente na cominuição das partículas dos carbetos.

Figura 5.8: Distribuição de tamanho de partícula dos micro-nanocompósitos e da alumina CT3000SG após moagem.

Para o estudo de sinterização as amostras foram inicialmente sinterizadas em dilatômetro, onde a retração dos micro-nanocompósitos AN6W4, AN10W5, AN15W10 e da alumina sem inclusões foi medida em função da temperatura, Figura 5.9, sendo possível observar que a temperatura de início de retração é maior para os micro-nanocompósitos. Esse aumento na temperatura ocorre devido à presença de inclusões de segunda fase na matriz, que dificultam o processo de densificação ⁽⁸⁸⁾.

As curvas com as taxas de retração linear em função da temperatura de aquecimento estão apresentadas na Figura 5.10. Observa-se para a alumina sem aditivos apenas um pico e, para os micro-nanocompósitos além do pico principal tem-se também a existência de picos secundários nas temperaturas de ~1200°C e entre 1500°C e 1600°C. O primeiro pico presente nas curvas para as amostras dos micro-nanocompósitos pode ser relacionado ao início de formação de fase líquida, e à dificuldade de densificação pela presença das partículas dos carbeto. Com a presença de fase líquida e de segundas-fases sólidas, o primeiro pico de retração deve estar associado à densificação das partículas de alumina, que ocorre com pequena intensidade, sendo que o compósito com menor quantidade de adições possui o pico maior, isto é, tem maior retração nesta fase.

Figura 5.9: Gráfico de Retração linear em função da Temperatura.

Figura 5.10: Gráfico da Taxa de retração linear em função da Temperatura.

O pico principal, com maior intensidade, ocorre em temperaturas mais elevadas para os compósitos, em relação à alumina, sendo mais estreitos e com maior taxa de máxima retração, mas não ocorre a densificação total do material. Isto só ocorre a temperaturas mais elevadas, e provavelmente envolvendo outro mecanismo de densificação, o que justifica o pico a temperaturas mais elevadas.

A Tabela 5.4 apresenta as temperaturas de início, de taxas máximas de retração e final da retração durante o ensaio de dilatométrica. A incorporação de segundas fases à matriz aumenta todas as temperaturas observadas, é observada também uma alta taxa de perda de massa nas amostras sinterizadas.

Tabela 5.4: Temperaturas aproximadas de início de retração, picos de retração, densidades e perda de massa.

		Temperaturas de Sinterização (°C)						
	ρ verde (%)	Início Retração	1º Pico	Pico Principal	3º Pico	Final Retração	ρ (%dt)	Δm (%)
AN6W4	58,3	1050	1200	1435	1540	1630	97,9	7,1
AN10W5	58,6	1050	1200	1425	1580	1670	97,8	8,5
AN15W10	58,5	1050	1230	1460	1600	1700	98,8	9,6
Al ₂ O ₃	56,8	900	—	1370	—	1690	97,7	1,8

As amostras sinterizadas em diltômetro foram fraturadas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, Figura 5.11, onde é possível observar a presença de três fases distintas, sendo a fase cinza mais escuro a matriz de alumina, fase cinza-claro, NbC, e a fase mais clara à base de tungstênio.

A amostra de alumina CT3000SG apresenta uma larga distribuição de tamanhos de grãos, o que não é observado nas amostras com inclusões, que apresentam uma distribuição de tamanho de grãos mais estreita. É possível observar também que o crescimento de grãos foi mais inibido na amostra com maior porcentagem de inclusão, no caso, a amostra AN15W10. Os modos de fratura transgranular e intergranular são observados em todas as amostras de micro-nanocompósitos e na amostra de alumina sem inclusões. Fratura transgranular ocorre no interior dos grãos e fratura intergranular nos contornos de grãos.

Figura 5.11 - Superfície de fratura de amostras sinterizadas em dilatômetro a 20°C/min até 1800°C observadas em microscópio eletrônico de varredura (a) AN6W4, (b) AN10W5, (c) AN15W10 e (d) Al_2O_3 .

As amostras dos micro-nanocompósitos AN6W4, AN10W5 e AN15W10 sinterizadas em dilatômetro foram analisadas por difração de raios X. Observa-se nos difratogramas as fases Al_2O_3 , NbC e a fase WO_3 .

Durante a sinterização há a oxidação das fases WC e W_2C , com formação de WO_3 . A fase NbC está presente em todas as amostras sinterizadas, preservando aproximadamente a proporção de seus picos e os de alumina. A conservação da fase NbC pode ser atribuída à maior resistência à oxidação em comparação ao carbetto de tungstênio ^[89].

Figura 5.12: Difratomogramas dos micro-nanocompósitos após sinterização em dilatômetro.

Na Figura 5.13 é apresentada uma micrografia da amostra AN15W10 polida, pode-se observar a distribuição homogênea das inclusões na matriz de alumina, as formas alongadas das fases contendo as inclusões nos contornos de grão podem ser decorrência da formação de fase líquida com mistura das duas fases durante a sinterização, essa fase líquida pode ter deslocado as inclusões para os contornos de grão.

A fase à base de carbetos que melhor “molha” os grãos de alumina contém NbC, considerando que há formação de óxido e analisando o diagrama de fases de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ e de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3$ ^[90] verifica-se a maior probabilidade de formação de fase líquida a $\sim 1400^\circ\text{C}$ e 1200°C , respectivamente.

Foi realizado um estudo com duas novas formulações, contendo 5% em volume de NbC em matriz de alumina (AN5) e 5% em volume de WC (AW5), Figura 5.14. As amostras foram sinterizadas em forno resistivo de grafite a 1700°C em atmosfera de argônio. As superfícies fraturadas das amostras AN5 e AW5 e polida da amostra AN15W10 foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, observa-se nas micrografias a formação de fase líquida durante a sinterização, comparando-se as micrografias das amostras AN15W10, AN5 e AW5 é possível concluir que a fase NbC é a principal responsável pela formação da fase líquida observada nos micro-nanocompósitos contendo a adição dos dois carbetos.

Figura 5.13: Amostra AN15W10 sinterizada em dilatômetro a 20°C/min até 1800°C.

Figura 5.14: Amostras sinterizadas em forno resistivo de grafite a 15°C/min até 1700°C (a) AN5, (b) AW5.

As amostras das composições AN6W4, AN10W5 e AN15W10 foram sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C em forno resistivo de grafite, a definição dessas temperaturas teve como base os resultados de dilatometria, Tabela 5.4.

Houve uma redução na densidade em função do aumento da concentração de inclusões na matriz, indicando que o acréscimo na concentração de inclusões dificulta o processo de sinterização da matriz do micro-nanocompósito, devido ao

efeito de ancoramento. A amostra AN6W4 sinterizada a 1700°C foi a única a atingir uma densidade de 90%DT, Tabela 5.5, as demais amostras alcançaram densidades baixas em todas as temperaturas.

Os dados da tabela referentes à perda de massa mostram que a mesma aumenta conforme aumenta a adição de inclusões na matriz. As densidades à verde independente da quantidade de inclusões adicionadas à matriz mantiveram valores próximos entre si, ~60% DT, esse fato demonstra que a adição de partículas de diferentes tamanhos à matriz ocasionou uma boa compactação.

Tabela 5.5: Densidades medidas pelo método de Arquimedes, densidades a verde e perda de massa.

	Densidades (%dt)								
	ρ verde (%)	1500°C	Δm (%)	ρ verde (%)	1600°C	Δm (%)	ρ verde (%)	1700°C	Δm (%)
AN6W4	60,0 $\pm$ 0,7	78,8 $\pm$ 0,2	4,0	59,8 $\pm$ 1,1	86,1 $\pm$ 1,4	3,8	59,7 $\pm$ 0,3	90,5 $\pm$ 0,1	3,9
AN10W5	59,7 $\pm$ 0,4	76,2 $\pm$ 0,6	4,7	59,4 $\pm$ 0,3	86,5 $\pm$ 0,6	4,6	60,0 $\pm$ 0,3	87,0 $\pm$ 0,4	4,8
AN15W10	59,7 $\pm$ 0,2	70,3 $\pm$ 0,3	5,7	59,7 $\pm$ 0,5	74,7 $\pm$ 0,7	6,0	60,0 $\pm$ 0,1	81,8 $\pm$ 0,1	5,9
Al ₂ O ₃	59,8 $\pm$ 0,4	91,7 $\pm$ 0,9	1,6	60,4 $\pm$ 0,4	96,3 $\pm$ 0,4	2,0	59,4 $\pm$ 0,2	96,9 $\pm$ 0,3	2,0

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, os difratogramas das amostras dos micro-nanocompósitos foram agrupados de acordo com a temperatura de sinterização, figura 5.15 (a)1500°C, (b)1600°C e (c)1700°C.

A fase W₂C está presente em todas as amostras sinterizadas, indicando que sua completa oxidação ocorre provavelmente acima de 1700°C para essas composições, já que nas amostras sinterizadas a 1800°C em dilatômetro as fases WC e W₂C não estavam mais presentes, uma hipótese para a conservação do W₂C seria o fato do mesmo ser mais estável termodinamicamente que o WC [91, 92]. Observa-se também que a fase WO₃ está presente nos difratogramas em todas as temperaturas e as fases de NbC e alumina mantém aparentemente suas proporções em todas as temperaturas de

sinterização. A conservação da fase NbC pode ser atribuída a maior resistência a oxidação em comparação ao WC ^[93]

Figura 5.15: Difratomogramas dos micro-nanocompósitos após sinterização (a) 1500°C (b) 1600°C e (c) 1700°C

As superfícies de fratura das amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, Figuras 5.16, 5.17 e 5.18, sendo possível observar aglomeração de inclusões em algumas amostras.

A melhor densidade foi alcançada para a amostra com 10% de aditivos, a 1700°C, segundo os estudos de densificação em dilatômetro nessa temperatura o processo já teria terminado. Uma hipótese seria a menor taxa de aquecimento utilizada no forno resistivo de grafite o que pode ter alterado os mecanismos de densificação.

Figura 5.16: Superfície de fratura das amostras (a) AN6W4, (b) AN10W5, (c) AN15W10 e (d) Al₂O₃ sinterizadas a 1500°C.

Em comparação a alumina monolítica sinterizada a 1700°C, as amostras sinterizadas a mesma temperatura apresentam menor crescimento de grãos, demonstrando a eficácia das inclusões incorporadas à matriz em inibir o crescimento exagerado de grãos.

Figura 5.17: Superfície de fratura das amostras (a) AN6W4, (b) AN10W5, (c) AN15W10 e (d) Al₂O₃ sinterizadas a 1600°C.

Figura 5.18: Superfície de fratura das amostras (a) AN6W4, (b) AN10W5, (c) AN15W10 e (d) Al_2O_3 sinterizadas a 1700°C.

5.2.2 Micro-nanocompósitos contendo 3%vol de inclusões

No estudo de micro-nanocompósitos foram inseridas duas novas composições contendo 3%vol de inclusões em matriz de alumina, tendo WC ou TaC como inclusões micrométricas e mantendo o NbC como inclusão nanométrica.

Nos estudos anteriores utilizando WC foi mostrado que este carbeto sofre oxidação durante o processo de sinterização, assim uma nova composição, contendo TaC, foi inserida, já que a resistência à oxidação do TaC é maior do que a do WC nas mesmas condições. O WC sofre oxidação ao ar entre 500°C e 600°C, enquanto o TaC necessita de temperaturas acima de 800°C, assim como o NbC ^[89].

O TaC possui propriedades semelhantes ao WC como altas dureza e refratariedade, exerce um maior controle sobre o crescimento de grãos da matriz de alumina em comparação ao WC ^[94] e seu coeficiente de expansão térmica possui valor próximo ao do NbC ^[89], o que garante a redução das tensões residuais produzidas durante os processos de aquecimento e resfriamento, impedindo o aparecimento de fissuras.

Os dois carbetos, NbC e TaC, possuem propriedades semelhantes por pertencerem a mesma família de elementos ^[89].

As amostras de AN2W1 e AN2T1 sinterizadas a 1500°C e 1600°C alcançaram valores de densidade inferiores à alumina sem inclusões, esse fato é atribuído às adições de carbeto de nióbio e carbetos de tungstênio ou tântalo, Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Densidades medidas pelo método de Arquimedes, densidades a verde e perda de massa.

	Densidades (%dt)								
	ρ verde (%)	1500°C	Δm (%)	ρ verde (%)	1600°C	Δm (%)	ρ verde (%)	1700°C	Δm (%)
AN2W1	59,6±0,4	86,4±0,8	2,4	58,6±0,4	95,0±0,2	2,4	59,3±0,3	96,5±0,2	2,3
AN2T1	60,0±0,2	89,6±0,5	2,0	60,2±0,2	94,1±0,2	2,0	60,2±0,6	97,3±0,1	2,2
Al ₂ O ₃	59,8±0,4	91,7±0,9	1,6	60,4±0,4	96,3±0,4	2,0	59,7±0,2	96,9±0,3	2,0

Os micro-nanocompósitos AN2W1 e AN2T1 sinterizados e seus respectivos pós foram analisados por difração de raios-X para determinação das fases cristalinas, Figuras 5.19 e 5.20. Observa-se uma diminuição na intensidade dos picos de NbC em relação aos picos de Al₂O₃ em comparação com as amostras com teores mais elevados de adição de carbetos. A fase WO₃ é observada, em função da oxidação do WC e W₂C.

Figura 5.19: Difratomogramas dos micro-nanocompósitos AN2W1.

Figura 5.20: Difratomogramas dos micro-nanocompósitos AN2T1.

As amostras AN2W1 foram fraturadas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, sendo possível observar a presença de três fases, a matriz de cor mais escura, Al_2O_3 , fase em cinza mediano contendo NbC e a fase clara contendo tungstênio, que de acordo com a análise por difração de raios X, pode ser W_2C , WO_3 , ou mistura destes. A fase contendo tungstênio não apresenta uma distribuição muito homogênea, sendo possível observar pequenos aglomerados.

Analisando-se as micrografias de AN2W1 é possível observar que as amostras de alumina sem inclusões apresentam uma larga distribuição de tamanhos de grãos, o que não é observado nas amostras com inclusões, que apresentam uma distribuição de tamanho de grãos mais estreita.

O crescimento de grãos de alumina, nos micro-nanocompósitos é inibido pela presença das inclusões, o que reduz também a densificação dos materiais ^[6,95]. A elevação da temperatura de sinterização promove o aumento do tamanho de grãos, assim como a densificação das amostras ^[6,9]. Em alguns trabalhos ^[29, 36, 91,92] assim como neste, as amostras contendo inclusões em matriz de alumina tiveram um aumento na densificação em função do aumento da temperatura de sinterização, atingindo valores próximos às amostras sem inclusões.

Os modos de fratura transgranular e intergranular são observados na alumina sem inclusões em todas as temperaturas de sinterização. Os micro-nanocompósitos sinterizados a 1600°C e 1700°C apresentam os dois tipos de fratura, intergranular e transgranular, efeito observado também na literatura quando há utilização de partículas nanométricas e micrométricas como aditivos de reforço ^[5, 6, 9]. Na temperatura de 1500°C é observado o modo de fratura intergranular como predominante, o que pode estar relacionado à baixa densificação da amostra.

A 1500°C a amostra de alumina sem inclusões tem pequeno crescimento de grãos e o micro-nanocompósito sinterizado a essa temperatura apresenta uma maior homogeneidade em comparação aos sinterizados em temperaturas mais elevadas. Apesar das amostras sinterizadas a 1500°C possuírem grãos pequenos, as densidades ficaram abaixo de 92% DT. A 1600°C há um expressivo crescimento de grãos nas duas amostras, assim como a 1700°C. As amostras não apresentam significativas diferenças de densidades se sinterizadas a 1600°C ou 1700°C.

Figura 5.21: Amostras de AN2W1 e Al₂O₃ sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C.

As amostras AN2T1 fraturadas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura sendo possível observar a presença de três fases, a matriz de cor mais escura, Al_2O_3 , uma fase em tom de cinza mediano contendo NbC, e uma fase clara contendo TaC, fases estas também observadas por difração de raios X, Figura 5.20. Há uma distribuição homogênea da fase TaC em todas as amostras, com poucos aglomerados comparado às amostras AN2W1, Figura 5.22.

Em relação às amostras de alumina sem inclusões sinterizadas nas mesmas temperaturas, o crescimento de grãos foi menor nos micro-nanocompósitos AN2T1 sinterizados a 1500°C e 1600°C. Na amostra sinterizada a 1700°C o crescimento de grãos foi mais acentuado devido possivelmente ao aumento da temperatura de sinterização.

Nas amostras é possível observar também, dois modos de fratura presentes, transgranular e intergranular.

Figura 5.22: Amostras de AN2T1 e Al₂O₃ sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C.

Para análise quantitativa do crescimento de grãos de alumina nas amostras estudadas foi utilizado o software Quantikov, foram obtidos os diâmetros dos grãos presentes em cada amostra, Tabela 5.7.

Analizando-se a tabela juntamente com as Figuras 5.23 e 5.24, é possível observar que as amostras AN2T1 e alumina, sinterizadas a 1600°C, apresentaram diâmetros médios de grãos similares, a amostra AN2W1 apresentou um valor de diâmetro maior em comparação as duas outras amostras, evidenciando que a amostra com adição de TaC conteve melhor o crescimento de grãos de alumina.

As amostras AN2W1 e AN2T1 sinterizadas a 1700°C apresentaram valores de diâmetros maiores se comparados à alumina sem inclusões sinterizada na mesma temperatura e as demais amostras sinterizadas a 1600°C, provavelmente o aumento da temperatura de sinterização influenciou no maior crescimento dos grãos da alumina nos micro-nanocompósitos.

Tabela 5.7: Diâmetros dos grãos presentes nas amostras.

	AN2W1		AN2T1		Al ₂ O ₃	
	1600°C	1700°C	1600°C	1700°C	1600°C	1700°C
D _{mínimo} (μm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D _{médio} (μm)	4,4	5,7	3,1	4,3	3,1	3,8
D _{máximo} (μm)	10,5	19,8	8,5	10,6	9,4	13,0

Figura 5.23: Micrografias de superfície das amostras após ataque térmico das amostras sinterizadas a 1600°C e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grãos.

Figura 5.24: Micrografias de superfície após ataque térmico das amostras sinterizadas a 1700°C e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grãos.

5.2.3 Dureza e tenacidade à fratura

As amostras de micro-nanocompósitos e alumina sem inclusões sinterizadas a 1600°C e 1700°C apresentaram valores de dureza sem diferenças significativas, Tabela 5.7.

A amostra AN2T1 sinterizada a 1700°C obteve o maior valor de densidade entre os micro-nanocompósitos, porém é observado acentuado crescimento de grãos de alumina, o que pode ter interferido no valor de dureza,

sendo que, de acordo com a literatura ^[6,9], o crescimento de grãos interfere na dureza do material. A amostra sinterizada a 1500°C não apresenta crescimento de grãos acentuado, mas devido à baixa densidade alcançada, a dureza do material foi prejudicada ^[6].

Os resultados de tenacidade à fratura em relação à alumina monolítica foram obtidos pelas amostras AN2W1 sinterizada a 1600°C e com menor crescimento de grãos e AN2T1 sinterizada a 1700°C com distribuição mais homogênea das inclusões na matriz de acordo com as micrografias apresentadas anteriormente.

Os valores de dureza e tenacidade à fratura alcançados neste trabalho ficaram próximos aos valores encontrados em trabalhos ^[96, 97] com inclusões micrométricas de carbeto em matriz de alumina, mesmo com as amostras apresentando baixa densificação.

Tabela 5.7 – Propriedades mecânicas dos micro-nanocompósitos

	1500°C		1600°C		1700°C	
	Dureza (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	Dureza (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	Dureza (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
AN2W1	11,2 ± 1,0	4,3 ± 1,1	15,5 ± 0,2	5,5 ± 0,9	15,3 ± 0,4	4,8 ± 0,7
AN2T1	15,1 ± 0,9	4,0 ± 0,3	15,8 ± 0,4	5,0 ± 0,8	15,6 ± 0,4	5,4 ± 1,0
Al ₂ O ₃	14,8 ± 0,5	5,0 ± 1,5	15,2 ± 0,1	4,5 ± 1,2	15,4 ± 0,3	4,0 ± 1,0

6. Conclusões

Ao término deste trabalho foi possível concluir que:

- A etapa de moagem permitiu a quebra dos aglomerados grandes.
- O estudo de dilatometria mostrou que a completa densificação da alumina, reforçada com carbetos exige maior temperatura de sinterização para a completa densificação do material.
- Os micro-nanocompósitos com 10, 15 e 25% de inclusões apresentaram baixos valores de densidade. Mesmo com a presença de partículas menores após a moagem, o efeito de ancoramento causado pela presença dos carbetos dificultou o processo de densificação. Como não foi possível realizar ensaios com a prensa a quente, optou-se por diminuir a quantidade de inclusões para aumentar a densificação.
- As melhores densidades (~95%) foram alcançadas pelos micro-nanocompósitos com 3% de inclusões sinterizados a 1600°C e 1700°C.
- A amostra AN2T1 sinterizada a 1600°C apresentou crescimento de grãos de alumina similar à alumina sem inclusões. Na temperatura de 1700°C as amostras AN2W1 e AN2T1 apresentaram crescimento de grãos maior em comparação à alumina sem inclusões e as amostras sinterizadas em temperatura menor. A adição de TaC a matriz se mostrou mais eficaz no controle de crescimento de grãos que a adição de WC, mesmo na sinterização a 1700°C.
- Os resultados de dureza e tenacidade à fratura dos micro-nanocompósitos ficaram próximos aos valores encontrados para a alumina sem inclusões.
- As composições com melhores resultados foram as produzidas com NbC nanométrico e TaC micrométrico sinterizadas em todas as temperaturas. Foram obtidos bons resultados de densidade, tenacidade à fratura e dureza. Esses resultados possibilitam seu uso como material para fabricação de ferramentas de corte.

7. Referências

1. DIMITRIJEVIC, M. M., VELJOVIC, D., POSARAC-MARKOVIC, M., JANCIC-HEINEMANN, R., VOLKOV-HUSOVIC, T., ZRILIC, M., Mechanical Properties Correlation to Processing Parameters for Advanced Alumina Based Refractories, **Science of Sintering**, n.44, p. 25-33, 2012.
2. NAYAK, P. K.; LIN, HAO-TUNG; CHANG, MAN-PING; CHEN, WEI-HSIO, HUANG, JOW-LAY, Microstructure analysis and mechanical properties of a new class of Al_2O_3 – WC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering, **J. Eur. Cer. Soc.**, v.33, p.3095-3100, 2013.
3. WARREN, R. Ceramic-matrix composites, **Chapman and Hall Inc.**: N. York, 1999.
4. NISHIMURA, Y., AIKAWA, K., CHOI, S., HASHIMOTO, S., Relation between functional properties of alumina-based nanocomposites and locations of dispersed particles, **J. Cer. Soc. of Japan**, v. 117, p. 836-841, 2009.
5. ZHAO, J., YUAN, X., ZHOU, Y., Cutting performance and failure mechanisms of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}/\text{TiC}$ micro- nano-composite ceramic tool. **Int. J. of High Tech. Ceramics**, v. 28, p. 330-337, 2010.
6. YIN, Z., HUANG, C., ZOU, B., LIU, H., ZHU, H., WANG, J., Preparation and characterization of Al_2O_3 / TiC micro-nano-composite ceramic tool materials, **Ceramics International**, n.39, p.4253-4262, 2013.
7. YANG, Y., WANG, Y., TIAN, W., Reinforcing and toughening alumina/titania ceramic composites with nano-dopants from nanostructured composite powders, **Materials Science and Engineering A**, n.508, p.161–166, 2009.
8. CAO, M., WANG, S., HAN, W., Influence of nano-sized SiC particle on the fracture toughness of ZrB_2 -based nanocomposite ceramic, **Materials Science and Engineering A**, n.527, p.2925–2928, 2010.
9. ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y.; Processing and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}/\text{TiC}$ micro- nano-composite ceramic tool material. **Mat. Sci. Eng.**, v. A527, p.1844-1849, 2010.

-
10. INÁCIO, M. A. Desenvolvimento de compósitos cerâmicos de Al_2O_3 e ZrO_2 . 73 p. (INPE-16694-TDI/1638). **Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)** - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
- 11 . KUZLER, F., Advanced Arena: Why ceramic cutting tools?. Disponível em: <<http://www.ceramicindustry.com/articles/92178-advanced-arena--why-ceramic-cutting-tools>> Acessado em: 22/08/2014.
12. OKADA, A., Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.28 n.5, p.1097-1104, 2008.
13. YIN, L., FAN-FEI, M., JIN-BO, Z., MING-XU, Z., Effect of nanometer Al_2O_3 powder on microstructure and properties of alumina ceramics by microwave sintering. **Mat. Sci. and Engineering A**, v. 546, p. 328-331, 2012.
- 14 . KONDO, N.; HOTTA, M.; HYUGA, H.; HIRAO, K.; KITA, H., Microwave joining of alumina with alumina/zirconia insert under low pressure and high temperature. **J. Cer. Soc. of Japan**, v.120, p. 362-365, 2012.
15. ALUMÍNIO: Sumário Mineral de 2012 do Departamento Nacional de Prod. Mineral.
https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366 acessado em 23/10/2013.
16. WAHSH, M. M. S., KHATTAB, R. M., AWAAD, M., Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites. **Materials and Design**, v. 41, p. 31-36, 2012.
17. LIU, J., YAN, H., JIANG, K., Mechanical properties of grapheme platelet-reinforced alumina ceramic composites. **Ceramics International**, v. 39, p. 6215-6221, 2013.
- 18 . DOERRE, E.; HUEBNER, H., **Alumina. Processing, properties and applications**, 329 p., 1984.
19. JANG, B-K., ENOKI, M., KISHI, T., H-K., Effect of second phase on mechanical properties and toughening of Al_2O_3 based ceramic composites. **Composites Engineering**, v. 5, Issues 10–11, p. 1275-1286, 1995.

-
20. FERREIRA, T. S., BRESSIANI, J. C., GENOVA, L. A., Caracterização mecânica e microestrutural de compósitos de Al_2O_3 . **53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
21. YIN, Z., HUANG, C., ZOU, B., LIU, H., ZHU, H., WANG, J., Effects of particulate metallic phase on microstructure and mechanical properties of carbide reinforced alumina ceramic tool materials. **Ceramics International**, 2013.
22. DONG, Y. L., XU, F. M., SHI, X. L., Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites. **Mat. Sci. and Eng. A**, v. 504, p. 49–54, 2009.
23. WARREN, R. Ceramic-Matrix Composites. **Chapman and Hall Inc.**, p.1-11, 1992.
24. ROSSO, M., Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 175, p. 364-375, 2006.
25. CHAWLA, K. K., Ceramic- Matrix Composites. **Chapman and Hall Inc.**, 1993.
26. NIIHARA, K. New design of structural ceramics – Ceramic nanocomposites. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99 ,p. 974-982, 1991.
27. WARREN, R. Ceramic-matrix composites. **Chapman and Hall Inc**, p. 35-63, 1992.
- 28 . PASOTTI, R. M. R. **Dissertação de Mestrado**, IPEN-USP, São Paulo, 1999.
29. ACCHAR, W.; SCHWARZE, D.; GREIL, P. Sintering of Al_2O_3 – NbC composites using TiO_2 and MnO additives: preliminary results. **Mat. Sci. Eng.** v. A351, p. 299-303, 2003.
30. AJAYAN, P. M., SCHADLER, L. S., BRAUN, P. V., Nanocomposite Science and Technology. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, p. 1-69, 2003.
31. YIN, Z., HUANG, C., ZOU, B., LIU, H., ZHU, H., WANG, J., High temperature mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ micro–nano-composite ceramic tool materials. **Ceramics International**, v. 39, p. 8877-8883, 2013.
32. WAKAI, F., ALDINGE, F., Sintering through surface motion by the difference in mean curvature. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4013-4024, 2003.

-
33. DENG, Z-Y., SHI, J-L., ZHANG, Y-F., JIANG, D-Y., GUO, J-K., Pinning effect of SiC particles on mechanical properties of Al_2O_3 – SiC ceramic matrix composites. **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 18, p. 501-508, 1998.
- 34 . SANTOS, T.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A., Sinterização e dureza de micro-nanocompósitos à base de alumina com inclusões de NbC e WC/TaC, **Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2014.
35. TROMBINI, T.; TONELLO, K. P. S.; SANTOS, T.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A., Sintering study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}/\text{WC}$ micro-nanocomposite, **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 597-602, 2012.
36. HUANG, C. Z., LIU, H. L., WANG, J., WANG, H. Multi-scale and multi-phase nanocomposite ceramic tools and cutting performance. **Chin. J. Mech. Eng.**, v. 20, n.5, p. 5-7, 2007.
37. ACCHAR, W.; CAIRO, C. A.; SEGADÃES, A. M. Effect of tungsten carbide additions on the microstructure and properties of hot-pressed alumina. **Mat. Sci. Eng.**, v. A406, p. 74 – 77, 2005.
38. ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 27, p. 427 – 430, 2009.
39. NINO, A., TAKAHASHI, N., SUGIYAMA, S., TAIMATSU, H., Effects of carbide grain growth inhibitors on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC–Mo₂C hard ceramics, **Int. Journal Metals and Hard Materials**, n.43, p. 150-156, 2014.
40. BHARDWAJ, P., SINGH, S., Structural phase stability and elastic properties of refractory carbides. **Int. J. Refrac. Met. and Hard Mat.**, v. 35, p. 115-121, 2012.
41. SILVERSTRONI, L., SCITI, D., ESPOSITO, L., GLAESER, A. M., Joining of ultra-refractory carbides. **J. Eur. Cer. Soc.**, v.32, p.4469-4479, 2012.
42. JUSTIN, J. F., JANKOWIAK, A., Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. **Journal AerospaceLab**, v.3, p. 1-11, 2011.
43. KRISHNA, B., V.; MISRA, V. N.; MUKHERJEE, P. S.; SHARMA, P. Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 20, p. 355 – 374, 2002.

-
44. REDDY, K. M; RAO, T, N; JOARDAR. J., Stability of nanostructured W–C phases during carburization of WO_3 . **Mater. Chem. Phy**, v.128, p. 121–126, 2011.
45. YEH, C. L., LIU, E. W., Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta_2C . **J. Alloys and Comp.**, v. 415, p. 66-72, 2006.
46. ZHANG, X., HILMAS, G. E., FAHRENHOLTZ, W. G., Densification and mechanical properties of TaC- based ceramics. **Mat. Sci. and Eng. A**, v. 501, p. 37-43, 2009.
47. TORRE, L. L., WINKLER, B., SCHREUER, J., KNORR, K., BORJA, M. A., Elastic properties of tantalum carbide (TaC). **Solid State Communications**, v.134, p. 245-250, 2005.
48. ACCHAR, W., CAIRO, C. A., SEGADÃES, A. M. Effect of tungsten carbide additions on the microstructure and properties of hot-pressed alumina. **Mat. Sci. Eng.**, v. A406, p. 74 – 77, 2005.
49. JONGHE, L. C. D., RAHAMAN, M. N., Sintering of Ceramics. **Handbook of Advanced Ceramics**. v. 1, p. 187-264, 2003.
50. CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D; KINGERY, W. D., Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering. **Ed. John Wiley & Sons**, New York, 1997.
51. RAHAMAN, M. N., Sintering of Ceramics, **CRC Press**, 2007.
52. <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=14>
<acessado em 22/08/2014>.
53. SHAW, N.J., Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification. **Powder Metall. Intern.**, v. 21, n.3, p. 16-21, 1989.
54. HIRATA, Y., HARA, A., AKSAY, I. A., Thermodynamics of densification of powder compact. **Ceramics International**, v. 35, p. 2667-2674, 2009.
55. MESSING, G. L.; STEVENSON, A. J., Toward Pore- Free Ceramics. **Materials Science**, v. 322, p. 383-384, 2008.
56. HE, Z., MA, J., Grain-growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics. **Materials Letter**, v. 44, p. 14-18, 2000.

-
57. LANGE, F. F., Densification of powder compacts: An unfinished story, **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 28, p.1509-1516, 2008.
58. CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; OJAIME, 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. 14669-14676, 2014.
59. ZANOTTO, E. D., MIGLIORE Jr., RUBENS A., Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v.37, 1991.
60. GONG, J.; WU, J.; GUAN, Z., Examination of the Indentation Size Effect in Low-load Vickers Hardness Testing of Ceramics. **J. Eur. Cer. Soc.**, v.19, p.2625-2631, 1999.
61. CHICOT, D.; TRICOTEAUX, A., Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications, Ceramic Materials, **Ed. Wilfried Wunderlich**, 2010.
62. WARREN, R. Ceramic-Matrix Composites. **Chapman and Hall Inc.**, p.96-97, 1992.
63. TANAKA, K., KANARI, M., MATSUI, N. A continuum dislocation model of Vickers indentation on a zirconia. **Acta Mater.** V. 47, n. 7. p. 2243-2257, 1999.
64. JIANG, L. Z. & SUN, C. T. Analysis of indentation cracking in piezoceramics. **Int. J. of Solids and Structures**. V.38, p. 1903-1918, 2001.
65. McCOLM, I. J. **Ceramic Hardness**, Plenum Press, New York, 1990.
66. IOST, A., BIGOT, R., " Indentation size effect: reality or artefact?", **J. Mat. Sci.**, 31, 3573-3577, 1996.
67. ASTM C1327-99, **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**, p. 1-8, 1999.
68. QUINN, J. B.; QUINN, G. D. - Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach - **J. Mater. Sci.** v. 32, p. 4331-4346, 1997.
69. RITTIDECH, A.; PORTIA, L.; BONGKARN, T., The relationship between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ – MgO ceramics. **Mat. Sci. Eng.**, v. A438-440, p. 395-398, 2006.

-
70. MEDVEDOVSKI, E.; Wear-resistant engineering ceramics, **Wear**, v.249, p. 821-828, 2001.
71. JIANG, D., Recent progresses in the phenomenological description for the indentation size effect in micro hardness testing of brittle ceramics, **J. Adv. Cer.**, v.1, p. 38-49, 2012.
- 72 . ZHAO, W.; RAO, P.; LING, Z., A new method for the preparation of ultra-sharp V-notches to measure fracture toughness in ceramics. **J. Eur. Cer. Soc.**, v.34, p.4059-4062, 2014.
73. GOGOTSKI, G. A., Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. **Ceram. Intern.**, v.29, p. 777-784, 2003.
- 74 . ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. P., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.64, n.9, p. 533-538, 1981.
- 75 . FAISAL, N. H.; AHMED, R.; PRATHURU, A. K.; SPENCE, S.; HOSSAIN, M.; STEEL, J. A., An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings. **Eng. Fract. Mech.**, 2014.
- 76 . COOK, R. F.; PHARR, G. M., Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, p. 787-817, 1990.
- 77 . CHICOT, D.; DUARTE, G.; TRICOTEAUX, A.; JORGOWSKI, B.; LERICHE, A.; LESAGE, J., Vickers Indentation Fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings. **Mat. Sci. Eng. A**, v. 527, p. 65-76, 2009.
- 78 . DUSZA, J., Comparison of fracture toughness testing methods applied to $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}_3\text{N}_4$ - whiskers system. **Scrip. Met. and Mat.**, v. 26, p. 337-342, 1992.
- 79 . WANG, J., GONG, J., GUAN, Z. Variation in the indentation toughness of silicon nitride. **Materials letters**, 2002.
80. GUIMARAES, F. A. T. ; SILVA, K. L. ; TROMBINI, V. ; PIERRI, J. J. ; RODRIGUES, J. A. ; TOMASI, R. ; PALLONE, E. M. J. A.. Correlation between microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites. **Ceramics International**. v. 35, p. 741-745, 2009

-
81. PALLONE, E.M.J.A, TROMBINI, V., BOTTA F°, W.J. and TOMASI, R. Ceramic Processing of Nanometric Powders Obtained by Reactive Milling. **Materials Science Forum**, v. 14, p. 65-70, 2002.
82. TROMBINI, V. Obtenção de Nanocompósitos densos de matriz de Al₂O₃ com inclusões nanométricas de TiC, TiB₂ e NbC. 2002, 85p. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.
83. CULLITY, B. D., **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 555 p., 1978.
84. REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**. 2 ed. New York: ed. John Wiley & Sons, 1995.
85. ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. P., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.64, n.9, p. 533-538, 1981.
86. TONELLO, K. P. S., Compósitos à base de Al₂O₃, com adições de NbC e MgO, **Dissertação de Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
87. TONELLO, K. P. S., Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC, para aplicação em ferramentas de corte, **Tese de Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.
88. GUSTAFSSON, S.; FALK, L.K.L.; LIDÉN, E.; CARLSTROM, E. Pressureless sintered Al₂O₃–SiC nanocomposites. **Ceram. Int.**, v. 34, p.1609-1615, 2008.
89. PIERSON, H. O., **Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps**, 362 p., 1996.
90. LEVIN, E. M; ROBBINS, C.R; McMURDIE, H, F., **Phase diagrams for ceramists**, .Vol. 2., 625 p, 1969.
91. SAKAKI, M., BAFGHI, M. Sh., KHAKI, J. V., ZHANG, Q., SAITO, F., Conversion of W₂C to WC phase during mechano-chemical synthesis of nano-size WC–Al₂O₃ powder using WO₃–2Al–(1+x)C mixtures, **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v.36, p. 116-121, 2013.

-
92. SAKAKI, M., BEHNAMI, A. K., BAFGHI, M. Sh., An investigation of the fabrication of tungsten carbide–alumina composite powder from WO_3 , Al and C reactants through microwave-assisted SHS process, **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v.44, p. 142-147, 2014.
93. PIERSON, H. O., Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps, 362 p., 1996.
94. PALOMAR, F., E.; ZAMBRANO, P. C.; GÓMEZ, M. I.; COLÁS, R.; GUERRERO, M. P.; CASTILHO, A., Coatings made of tungsten carbide and tantalum carbide for machining tools, *Vacuum*, v.84, p. 1236-1239, 2010.
95. YOU, X.Q.; SI, T.Z.; LIUA, N.; RENA, P.P.; XUA, Y.D.; FENG, J. P., Effect of grain size on thermal shock resistance of Al_2O_3 –TiC ceramics, *Ceramics International*, v.31, p. 33–38, 2005.
96. ACCHAR, W.; MARTINELLI, A. E.; VIEIRA, F. A.; CAIRO, C. A. A., Sintering behaviour of alumina–tungsten carbide composites, **Mat. Sci. Eng.**, v. A284, p. 84 – 87, 2000.
97. TONELLO, K.P.S.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C., Estudo de sinterização e propriedades de compósitos de matriz de alumina reforçados com NbC, TiC e TaC, **Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011.