INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

COMPÓSITOS À BASE DE Al_2O_3 , COM ADIÇÕES DE NbC E DE MgO

KAROLINA PEREIRA DOS SANTOS TONELLO

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

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo

2009

COMPÓSITOS À BASE DE Al_2O_3 , COM ADIÇÕES DE NbC E DE MgO

KAROLINA PEREIRA DOS SANTOS TONELLO

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

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo

2009

Dedico à minha mãe por me dar
forças para chegar até aqui.

AGRADECIMENTO

Ao IPEN pela infra-estrutura e oportunidade.

A CAPES pela bolsa concedida e suporte financeiro.

Ao PRONEX, FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro

À Dra. Ana Helena pelos valiosos conselhos, dedicação, por ter me cedido à honra de ser sua orientada ao longo de todos esses anos e por me inspirar a sempre melhorar.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela oportunidade e colaboração no trabalho.

Ao Dr. Luis Gênova pelos preciosos ensinamentos, conselhos e idéias e pela inspiração profissional.

Ao Dr. Reginaldo e Dra. Eliana pelo agradável convívio.

Ao Dr. Martinelli pelo auxílio com as análises de granulometria e fluorescência de raios X.

Ao Renê pela ajuda nas análises de superfície específica, difração de raios X e pelo apoio no uso do CPP.

Ao pessoal do microscópio eletrônico de varredura Celso, Nildemar e Glauson pela prontidão, auxílio e agradáveis conversas.

A todo o pessoal do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, pelo apoio e amizade.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica-EPUSP por permitir a utilização do seu equipamento de dureza Vickers.

Ao laboratório de fluorescência de raios X do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN pelas análises e ao técnico Marcos Scapin pelo auxílio e prontidão.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos Estruturais e Biomateriais pelo suporte e amizade.

A todos que me incentivaram a iniciar e continuar a carreira acadêmica, em especial aos meus grandes amigos, Muso por estar sempre por perto disposto a ajudar e pelas frutíferas discussões, Panka pelo auxílio nas atividades e disciplinas e pelas ótimas conversas e a Su pelos sábios conselhos e paciência. Aos colegas da faculdade agradeço por todo apoio e peculiares conversas

durante o mestrado. A todos os meus amigos, minha eterna gratidão por todo o carinho e amizade.

À minha mãe pelo amor incondicional e críticas que tornaram isso possível e à minha tia Gaiza por ter sido sempre uma amiga e conselheira. Ao meu pai por todos os exemplos que me guiaram. A toda a minha família por todo o apoio e estrutura fornecidos.

RESUMO

Avanços tecnológicos geram a necessidade de materiais com propriedades cada vez melhores, de acordo com a sua aplicação final. Compósitos de alumina com adição de partículas de carbeto são uma opção promissora de aplicação estrutural. Neste trabalho foi estudada a influência da diferença de distribuição e tamanho de partículas de duas aluminas comerciais, a adição de 1,5 e 6% em volume de carbeto de nióbio e a adição de 500 ppm de óxido de magnésio, nas propriedades microestruturais e mecânicas de compósitos à base de alumina. Foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial e isostática, sinterizados em forno de resistência de grafite a temperaturas de 1600, 1650, 1700 e 1750°C, por trinta minutos, em atmosfera com pressão positiva de argônio. As amostras obtidas foram avaliadas quanto à densidade, microestrutura e propriedades mecânicas. Também foram realizados ensaios de difusão para verificar a reatividade química entre pares formados por amostras de alumina e ferro fundido cinzento. As características físicas e químicas das aluminas comerciais utilizadas acarretaram diferenças nos materiais finais; os compósitos produzidos com alumina A16 apresentaram densidade maior do que os produzidos com alumina A1000, nas mesmas condições; assim como os valores de dureza também foram maiores. A adição de 6vol% de carbeto de nióbio à matriz de alumina retarda o início da sinterização, enquanto que a adição de 1,5vol% não provoca mudanças sensíveis na cinética de densificação em relação aos materiais sem adição. Os valores de densidade e dureza dos compósitos contendo 1,5vol% de NbC foram superiores nas menores temperaturas de sinterização utilizadas. Os melhores resultados de densificação (>96% Dt) e dureza (>15GPa) foram obtidos para compósitos produzidos com alumina A16 e adição de 1,5% de NbC.

ABSTRACT

The worldwide technological advances generate the needs of improved materials with better properties, according to its final purpose. Alumina composites with the addition of carbide particles have become an interesting option for structural applications. This work studies the influence of two commercial aluminas with different particle size and the adding of 1.5 and 6% in volume of niobium carbide and MgO 500 ppm in microstructural and mechanical properties of the composite. Samples were prepared by uniaxial and isostatic pressing and sintering was carried out in a graphite resistance furnace at 1600, 1650, 1700 and 1750°C for thirty minutes in Ar atmosphere. The obtained samples were evaluated sintering behavior, density, microstructure and mechanical properties, diffusion tests were realized to verify chemical reactivity between pairs formed by alumina and gray cast iron samples. The differences between aluminas caused some changes on the composites final properties. The composites produced with A16 alumina presented density about 2% higher than those produced with A1000 alumina. Similarly, the hardness also showed higher values. The carbide niobium added to the matrix of alumina delayed the sintering start, with an increase of about 30% in shrinkage initial states, when 6% of NbC was added. Composite with addition of 1,5% of NbC have higher density and hardness, even at lower sintering temperatures. The adding of niobium carbide to the alumina matrix and higher sintering temperatures provided higher density, hardness and fracture toughness to the composite. The best densification and hardness results of were obtained for composites produced with alumina A16 and when 1.5% of NbC was added.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Alumina	4
3.1.1. Sinterização da alumina	5
3.1.2. Parâmetros de sinterização	10
3.1.2.1. Aditivos e Impurezas	11
3.1.2.2. Partículas: Distribuição e Tamanho	13
3.2. Compósitos	15
3.3. Caracterização de Materiais Cerâmicos	18
3.3.1. Propriedades Mecânicas	18
3.3.1.1. Módulo de elasticidade	19
3.3.1.2. Dureza	19
3.3.1.3. Tenacidade à Fratura	21
3.4. Ferramentas de corte	25
4. Materiais e Métodos	31
4.1. Materiais	31
4.2. Preparação das Aluminas	31
4.3. Fluxograma de processamento e caracterização	32
4.4. Compósitos Estudados	33
4.4.1. Processamento dos compósitos	34
4.4.2. Caracterização dos pós	34
4.4.2.1. Análise química	34
4.4.2.2. Área de Superfície Específica	35
4.4.2.3. Distribuição Granulométrica	35
4.4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	35
4.4.2.5. Difração de raios X	36
4.5. Conformação dos corpos de prova	36
4.6. Sinterizações	36
4.6.1. Sinterização em Dilatômetro	36
4.6.2. Sinterização em Forno Astro	37
4.7. Caracterização Física	37

4.8. Caracterização Microestrutural	38
4.9. Propriedades Mecânicas	38
4.9.1. Ensaio de Dureza Vickers	38
4.9.2. Tenacidade à fratura pelo método de indentação	38
4.10 Ensaio de Difusão	40
5. Resultados e Discussão	41
5.1. Caracterizações das Matérias Primas	41
5.2 Compósitos	46
5.3 Sinterizações	50
5.3.1 Sinterização em Dilatômetro	50
5.3.2 Sinterização em Forno Astro	54
5.3.2.1 Densidades	54
5.3.2.2 Microestrutura	58
5.3.2.3 Propriedades Mecânicas	64
5.4 Ensaio de difusão	71
6. Conclusões	75
7. Referências Bibliográficas	77

1. Introdução

O avanço tecnológico mundial tem gerado grande diversidade de aplicações para os materiais. A necessidade de aumento de desempenho leva a melhorias constantes de determinadas propriedades dos materiais, levando-se em conta sua aplicação final; com isso ocorre também o crescimento dos estudos de novos materiais e técnicas de processamento. Dentre os materiais de engenharia, as cerâmicas representam uma classe de materiais com propriedades variadas, como alta resistência mecânica, baixa condutividade térmica e alta estabilidade química.

A atual expansão do mercado consumidor desses materiais ^[1] deve-se, em boa parte, às propriedades químicas e físicas que permitem a sua aplicação em várias áreas. Essas propriedades oferecem um potencial adicional para estender os limites de desempenho além daqueles oferecidos pelos materiais metálicos, porém a baixa tenacidade à fratura e a presença de microdefeitos são alguns dos principais obstáculos que impedem a maior utilização das cerâmicas como materiais estruturais, sobretudo como ferramentas de corte. Na tentativa de melhorar essas propriedades, novos materiais têm sido estudados, tais como os compósitos cerâmicos. A associação de características típicas de cada componente resulta em produtos com propriedades distintas, e algumas vezes melhores que aquelas dos componentes separados, a técnica de mistura de diferentes pós cerâmicos, tem se apresentado como uma alternativa interessante e econômica para conferir propriedades superiores às cerâmicas.

Compósitos de matriz cerâmica (CMC) à base de alumina têm sido muito empregados em aplicações estruturais. O estudo destes compósitos teve grande destaque na década de 80, juntamente com os nano compósitos. Entre as várias combinações possíveis de materiais cerâmicos para fabricação de compósitos, a associação entre alumina e carbeto de elementos de transição (por exemplo Ti, Nb, Ta) é uma das mais promissoras em termos de cerâmicas estruturais. Uma das aplicações de engenharia que exige alto desempenho dos materiais é a produção de ferramentas de corte, sendo as cerâmicas estruturais boas opções para a fabricação das ferramentas, devido à elevada inércia química, alta dureza e boas propriedades mecânicas, a frio e a quente.

As ferramentas de corte fazem parte de um grupo de produtos beneficiado pela melhoria nas características mecânicas dos materiais cerâmicos. A busca por maior produtividade, menor custo de fabricação e aumento do uso de materiais de difícil usinagem, como o ferro fundido cinzento, impõe o desenvolvimento de ferramentas de corte capazes de operar em velocidades cada vez mais altas, e com temperaturas na interface ferramenta / peça de trabalho muito elevadas. Dentre a grande variedade de cerâmicas utilizadas na fabricação de ferramentas de corte, os compósitos à base de alumina contendo carbeto como componentes de segunda fase formam uma classe de materiais promissora, unindo a inércia química e térmica da alumina, com a dureza e condutividade térmica dos carbeto. Podendo, assim, estender os limites de usinabilidade além dos oferecidos por ferramentas de metal duro.

No mercado de ferramentas de corte de cerâmica, uma das classes mais comuns é a composta por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiC}$, em quantidades que variam de 30 a 40% em volume de carbeto. O fato de o NbC apresentar propriedades semelhantes àquelas apresentados pelo TiC , faz com que este seja um potencial material para utilização em compósitos de Al_2O_3 .

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram estudar a influência da diferença de distribuição e tamanho de partículas de duas aluminas comerciais, da utilização de MgO e de NbC como aditivos e dos parâmetros de sinterização, nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos à base de Al_2O_3 , visando sua melhoria de propriedades para possibilitar o seu uso posterior como material para fabricação de ferramentas de corte.

O caráter predominantemente iônico de suas ligações químicas e o arranjo dos íons, Al^{3+} e O^{2-} , em estrutura hexagonal proporcionam à alumina propriedades como alta dureza, boa condutividade térmica e estabilidade química^[2], propriedades desejáveis em ferramentas de corte. A alumina apresenta diversas estruturas polimórficas, sendo a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mais estudada, e com maior aplicação comercial e estrutural, pois esta é a mais estável termodinamicamente, com ponto de fusão de aproximadamente 2046°C ^{[1][2]}.

A necessidade de obtenção de peças de alumina com elevada densidade e microestrutura controlada levou a muitos estudos acerca do processo de sinterização ^[8-11] dos materiais cerâmicos, o que envolve a influência de parâmetros, como aditivos de sinterização utilizados, tamanho e distribuição inicial de partículas e presença de impurezas.

3.1.1. Sinterização da alumina

Densificação pode ser definida como a remoção dos poros entre as partículas iniciais, acompanhada por retração da peça, combinada com crescimento e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes. Este processo ocorre em temperaturas inferiores à temperatura de fusão do material, mas suficientemente altas para que haja difusão ou fluxo viscoso, de material provocando o aumento na densidade / eliminação da porosidade dos corpos cerâmicos de modo que este adquira maior resistência mecânica. Os mecanismos pelo quais são atingidos estes objetivos variam de acordo com o material e com os aditivos de sinterização utilizados, que podem modificar a forma de transporte atômico entre os materiais ^[12-15]. A força motriz para a sinterização é a redução da área e da energia de superfície que é substituída pela energia de contorno de grão ^[12-15].

Para melhor compreensão, os mecanismos de sinterização podem ser separados em sinterização com e sem pressão, o foco desta pequena revisão será dado nos processos de sinterização sem pressão que envolve sinterização no estado sólido e sinterização com presença de fase líquida, que são processos distintos, mas que podem ocorrer simultaneamente, no estado sólido ^{[12][13]}. Durante a sinterização podem ocorrer cinco diferentes mecanismos de transporte de matéria entre partículas, figura 2. Cada um destes envolvendo diferentes

forças motrizes. A sinterização é, em geral, uma mistura de alguns destes processos ^[12-15]. Na sinterização de alumina pura, em geral ocorre apenas sinterização no estado sólido.

Sinterização no estado sólido

A sinterização via estado sólido de sistemas contendo apenas um componente é o processo de sinterização melhor compreendido pelos cientistas de materiais ^[11]. É um dos tipos de sinterização mais comum, utilizado na produção de materiais com alta resistência mecânica. Neste processo não ocorre formação de fase líquida e as forças motrizes podem ser a diferença de energia livre e a curvatura entre as partículas.

Figura 3.2: mecanismos de transporte de massa ^[14]

Os mecanismos de transportes de massa podem ser separados em duas categorias principais, superficial e volumétrico. Apesar de ambos contribuírem para a união de partículas, apenas a segunda categoria de mecanismo de transporte é responsável pela densificação e retração dos materiais. Nos processos de sinterização os mecanismos mais importantes envolvem difusão volumétrica de matéria; na tabela 3.1 são listados e resumidos os principais mecanismos ^[12-15].

Tabela 3.1: Mecanismos de transporte de matéria ^[12-15]

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

Evaporação-condensação: comum em materiais com alta pressão de vapor e com tendência a produção de espécies voláteis na atmosfera de sinterização; a evaporação ocorre na superfície convexa de uma partícula e a condensação na superfície côncava do pescoço ^{[12][13]}. A evaporação-condensação ou sinterização por fase vapor tem pouca importância no transporte de massa da maioria dos materiais, com exceção da sinterização em atmosferas reativas que podem produzir alta pressão de vapor e conseqüente diminuição de área de superfície sem que ocorra densificação ^[12].

Difusão na superfície: o transporte de massa ocorre da superfície para o pescoço e também não contribui para a densificação do material, mas influencia o processo de crescimento de grãos ^[12-15].

Difusão no contorno: formado durante o contato entre partículas, a diferença de orientação cristalina na região de contato fornece uma via para o fluxo de transporte de matéria com energia de ativação intermediária, menor do que a necessária para a difusão no volume ^[12].

Difusão pela rede cristalina: movimentação de vacâncias por uma estrutura cristalina. O transporte de massa ocorre pela movimentação das vacâncias ao longo da rede cristalina, do volume para os poros ou contornos de grão. A densificação ocorre pelo desaparecimento desse tipo de defeito nas

regiões de interface (contornos e regiões de contato entre partículas). Influenciado pelo formato do contato entre as partículas e conseqüentemente pelo formato dos poros, quanto menos arredondados mais rápida é a sinterização ^{[12][13]}.

Escoamento Plástico: ou escoamento viscoso, ocorre pela formação de uma fase líquida de alta viscosidade responsável pela movimentação de matéria para a região do pescoço, inicia-se durante o processo de aquecimento ^{[11][12]}.

Na sinterização no estado sólido existem três estágios básicos: inicial, intermediário e final ^[12-15]; as principais implicações e fenômenos de cada estágio são resumidos na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Estágios da sinterização ^{[12][13]}

Estágio	Microestrutura	Densidade relativa	Crescimento de grãos
Inicial	Crescimento de pescoço	até ~65%	Mínimo
Intermediário	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	~65% a 90%	Aumento no tamanho de grãos e de poros
Final	Fechamento de poros e final da densificação	> 90%	Crescimento de grãos e poros

Na sinterização a densificação e o crescimento de grãos são processos concorrentes. Técnicas de sinterização são desenvolvidas visando atingir a densificação com menor tempo e temperatura, mas com controle do crescimento de grãos, que afeta diretamente a microestrutura e o desempenho do produto final ^[16]. A redução na energia dos contornos e a mobilidade atômica na interface dos grãos são forças motrizes para o crescimento de grãos; por este motivo o crescimento tem pouca expressão nos estágios iniciais de sinterização, ficando mais acentuado no estágio final ^[15].

Inicial: Estágio mecânico de formação de contato entre as partículas do material compactado, este já possui, em geral, densidade entre 50 e 60% da teórica. Neste estágio ocorre o início da formação e crescimento de pescoço, aparecimento de contornos de grãos e a perda de área de superfície, podendo ocorrer suavização da rugosidade da superfície das partículas por difusão local ^{[12][14][15]]}, figura 3.3(b) O crescimento do pescoço por processo de difusão atômica ocorre simultaneamente à aproximação do centro das duas esferas podendo ser explicado pela alta concentração de defeitos na região do contorno. Os defeitos, em especial as vacâncias, se movem para o contorno de grão que funcionaria como um "sumidouro", enquanto átomos do volume e da superfície das partículas se movem para o pescoço aumentando a área de contato ^[12-15].

Intermediário: neste estágio o crescimento de pescoço provoca o aparecimento de uma estrutura de porosidades interconectadas, com os poros mais arredondados. É o estágio onde ocorre maior densificação pela movimentação de átomos por mecanismos de difusão volumétrica ^[12-16]. Figura 3.3(c).

Final: estágio de fechamento de poros, a estrutura já deve estar com densidade acima de 90%. Pode haver densificação pelo fenômeno de difusão no contorno de grão; em alguns casos os contornos de grão em crescimento rápido podem se soltar dos poros e prendê-los no interior dos grãos. ^[12-16], figura 3.3(d).

Figura 3.3: Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário, (d) Estágio final. ^[12]

Além da sinterização no estado sólido, outro tipo de sinterização freqüentemente utilizada em processos de fabricação de cerâmicas é a sinterização na presença de fase líquida. Neste tipo de sinterização a formação de uma fase líquida modifica a cinética de sinterização e o comportamento dos grãos.

3.1.2. Parâmetros de sinterização

Os modelos de sinterização, geralmente, apresentam aproximações das condições reais utilizadas. Além da temperatura e do tempo, a sinterização de materiais cerâmicos pode ser alterada por diversos fatores, como, pureza das matérias primas e distribuição de tamanho de partículas; fatores estes que podem alterar as propriedades finais dos materiais, podendo ser modificados durante a produção das matérias primas ^[13].

3.1.2.1 Aditivos e Impurezas

A obtenção de peças de alumina com alta densidade e microestrutura homogênea são os principais motivos para o estudo e a utilização de aditivos de sinterização [16-35]. Um dos primeiros a realizar estudos acerca da sinterização da alumina foi Coble [16[17]], que em trabalho pioneiro determinou algumas das melhores condições de sinterização da alumina, ainda utilizadas atualmente. Um dos principais aditivos da alumina é o MgO [16-21], pequenas quantidades são adicionadas à alumina nos processos de sinterização para proporcionar uma microestrutura mais uniforme. Outros aditivos também são utilizados no processamento de cerâmicas à base de alumina para melhorar a densificação e a microestrutura final, como Y_2O_3 , SiO_2 , NiO , FeO , TiO_2 , La_2O_3 [30-34].

O efeito do MgO

Apesar de amplamente utilizado como aditivo de sinterização de alumina, para prevenir o crescimento anormal de grãos e proporcionar uma microestrutura mais uniforme ao material sinterizado. Os mecanismos que tornam o MgO um dos melhores aditivos de sinterização para a alumina são pouco conhecidos. Diferentes fenômenos estariam envolvidos na densificação da alumina com MgO como aditivo de sinterização [13[17]]:

1. O MgO em solução sólida fica segregado nos contornos de grão da alumina reduzindo a mobilidade do contorno por efeito de arraste de soluto, que faz com que os poros se movimentem junto com a superfície dos grãos durante o crescimento, prevenindo o crescimento da alumina e evitando poros intragranulares.
2. O MgO reage com a Al_2O_3 , entrando em solução sólida, quando o limite de solubilidade é ultrapassado é formado um filme de $MgAl_2O_4$, que previne o crescimento anormal de grãos.
3. Em solução sólida, o MgO também aumenta as taxas de densificação pelo aumento no coeficiente de difusão da rede cristalina. A densificação mais rápida faz com que altas densidades sejam alcançadas antes que tenha início o crescimento de grãos.

4. O MgO também diminui o ângulo diedral, modificando os valores de energia de contorno de grão e de superfície da alumina.

5. O MgO aumenta a taxa de difusão superficial da alumina, aumentando a mobilidade dos poros e permitindo que estes migrem junto com os contornos, evitando crescimento de grãos.

Segundo estudo mais recente, Soni et. al ^[21] mostraram que o óxido de magnésio afeta todos os parâmetros microestruturais da alumina, por diminuição da mobilidade dos contornos de grão, aumento na difusividade superficial e da mobilidade dos poros, provocando aumento da taxa de densificação e diminuição na anisotropia dos contornos de grão e na energia de superfície dos grãos ^[23]. Pelas hipóteses apresentadas para o modelo de arraste de soluto, o mecanismo atomístico fornece melhor explicação para a redução de mobilidade dos contornos de grão. Este modelo prevê que para contornos de grão estáticos o perfil de distribuição de soluto é simétrico e dado pelo equilíbrio termodinâmico; quando os contornos se movem durante a sinterização, a distribuição assume caráter assimétrico e o gradiente de energia provocado por essa assimetria provoca maior atração entre soluto e contorno nessas regiões, ocorrendo retardamento do crescimento dos grãos ^{[23][24]}. No caso do MgO, os íons de magnésio segregam para os contornos de grãos de alumina inibindo o crescimento de grãos. Da mesma forma, regiões ricas em impurezas catiônicas podem ser regiões ideais para o crescimento anormal de grãos, pelas alterações provocadas nos fenômenos de superfície durante a sinterização ^{[21][22]}.

A presença de MgO pode também inibir o crescimento anormal de grão provocado por impurezas, um dos mecanismos seria a segregação da impureza para regiões do contorno de grãos, deficientes em íons, produzindo crescimento isotrópico ^[21]. Há uma relação de proporcionalidade entre a quantidade de impurezas e de MgO necessário para evitar o crescimento anormal de grãos da alumina ^{[22][26-31]}.

Impurezas

Algumas das impurezas mais comumente encontradas em aluminas comerciais são íons de Si, Ca, Na, Mg e Fe, resíduos do processo de fabricação da alumina ^[27]. O efeito destas impurezas pode variar, causando desde influência nos fenômenos de superfície dos grãos da alumina até a formação de fases secundárias. Mesmo em pequena quantidade alguns desses elementos podem afetar a cinética de sinterização e provocar diferenças na microestrutura final ^{[27][28]]}. Como mostrado por Cho et al. ^[26] em trabalho com diferentes aluminas comerciais, as impurezas presentes afetam a sinterização da alumina e tendem a ficar mais concentradas em partículas maiores e mais aglomeradas ^[27-30].

A presença de CaO nos contornos de grão da alumina pode formar uma fase vítrea intergranular e estável, que modifica a termodinâmica e a cinética de sinterização porque facilita a mobilidade das partículas nos estágios iniciais de sinterização e favorece crescimento anormal de grãos ^[27-30]. A sílica age de forma semelhante; Louet et al. ^[31] mostraram que nos estágios intermediários de sinterização (1200-1400°C) a sílica afeta os processos de difusão, por formação de solução sólida do silício nos contornos de grão da alumina. Em temperaturas mais elevadas, acima de 1500°C, há a formação de fase líquida intergranular que aumenta o crescimento anormal de grãos de alumina e a formação de poros intragranulares. A quantidade de elementos necessária para provocar crescimento de grãos varia de acordo com o cátion presente; pequenas quantidades de elementos formadores de fase vítrea como, Si e Na, provocam grande impacto no comportamento de sinterização ^[27-32].

3.1.2.2 Partículas: Distribuição de Tamanho

O efeito das partículas na sinterização se inicia no arranjo destas na compactação. A taxa de sinterização dos materiais policristalinos é fortemente influenciada pelo tamanho de partículas. Um dos métodos utilizados para acelerar a sinterização destes materiais é diminuir o tamanho de partículas, que também tem como consequência o uso de menor temperatura de sinterização ^[13]. Durante a sinterização a densificação é acompanhada por dois fenômenos, crescimento de grãos e modificação de tamanho de poros, ambos críticos para a densificação

dos materiais. A área de superfície específica e o tamanho de partículas agem no empacotamento das partículas durante os processos de conformação. Nos estágios iniciais de sinterização podem influenciar a aproximação de partículas e formação de pescoço, e no estágio intermediário e final podem alterar a localização e fechamento de poros e crescimento de grãos ^[34]. Para efeitos termodinâmicos, Lange ^[37] considerou em seu estudo que nos estágios iniciais de sinterização duas variáveis são importantes para o crescimento de grãos, o raio das partículas e o ângulo de contato entre elas; como consequência do crescimento também poderia haver queda na área de superfície e queda na energia livre do sistema.

O transporte de massa por meio de difusão superficial ou por evaporação-condensação não causa densificação do material ^{[12-16][37]}, mas é de grande importância no crescimento dos grãos. Alguns estudos apontam que a diferença na curvatura de partículas com tamanho inicial diferente atua como uma das forças motrizes do processo de sinterização ^{[37][38]}. Ao final da formação de pescoço a diferença de curvatura entre as partículas fornece uma força motriz para o transporte de massa que permite que os grãos continuem crescendo, podendo provocar o desaparecimento de grãos de diâmetro muito pequeno, durante o crescimento de grãos maiores, reduzindo a energia livre do sistema ^{[36][37]}. Na figura 3.5 são ilustrados dois efeitos da sinterização de materiais com partículas de tamanhos diferentes. Segundo Ch'ng et.al.^[39], para o desaparecimento de partículas é necessário que a diferença de tamanhos seja muito grande e a difusão superficial se torna o processo dominante; assim consideram mais provável o desaparecimento de partículas pequenas, se estas estiverem na vizinhança de partículas muito grandes, figura 3.5.

Figura 3.5: Crescimento de partículas de diferentes tamanhos [39]

No estágio intermediário de sinterização, uma larga distribuição de partículas pode promover maior crescimento de grãos e queda nas taxas de densificação, provocando também diferentes densidades locais devido à variação de compactação [40[41]]. Mesmo assim, segundo Ma et al [40] estas condições têm mais influência nos processos de sinterização do que na microestrutura final, sendo recomendada uma distribuição mais estreita de tamanhos de partículas para melhor sinterabilidade [40[42]].

3.2. Compósitos

Materiais compósitos são aqueles que apresentam fases distintas química e/ou fisicamente distribuídas ao longo de uma matriz. A associação de características típicas de cada componente resulta em produtos com propriedades distintas, e algumas vezes melhores do que as dos componentes separados [5[15]]. Estas características dependem, por exemplo, de fatores como processamento, materiais da matriz e do reforço e interface entre matriz e reforço [5[15]]. Esta classe de materiais é uma das diversas alternativas pesquisadas para melhorar propriedades como a tenacidade à fratura das cerâmicas [43].

Os compósitos podem ser classificados de diversas maneiras. Quanto ao material da matriz, por exemplo, tem-se uma classificação dos compósitos de matriz cerâmica (CMC's), compósitos de matriz metálica (CMM's) e compósitos de matriz polimérica (CMP's) ^{[5[45]]}. Existem algumas classificações de compósitos quanto à forma e ao tamanho do reforço como os microcompósitos, que têm uma divisão quanto à sua forma de distribuição na matriz, sendo em partículas dispersas, fibras curtas, fibras contínuas ou lâminas. Alguns autores ainda apontam algumas outras formas, como plaquetas, e classificam quanto ao arranjo das fibras na matriz, sendo aleatórias ou paralelas ^{[5[15]]}. Existem também os nanocompósitos, que podem ser intragranulares, intergranulares, uma mistura desses dois tipos ou compósitos do tipo nano/nano, em que os componentes de segunda fase apresentam dimensões da mesma ordem de grandeza da matriz ^[46].

Cerâmicas reforçadas com fibras curtas apresentam maior dificuldade de processamento em relação aos compósitos reforçados com particulados; estes podem ter um processamento semelhante ao da cerâmica monolítica, enquanto muitas vezes a consolidação de cerâmicas reforçadas com fibras curtas deva ser realizada por prensagem a quente ^[46]. Alguns critérios devem ser adotados na escolha dos materiais constituintes de um compósito. Estes não podem reagir quimicamente entre si, devem manter sua integridade durante o processamento e durante o uso ^{[5[15]]}.

Algumas propriedades, como distribuição de tamanho de partícula, morfologia e interação química entre as fases, têm influência direta nas características finais dos materiais produzidos. A introdução de uma segunda fase altera o comportamento de sinterização das cerâmicas, devido à diferença na temperatura de sinterização entre as fases, podendo ocorrer redução da sinterabilidade ^{[11[14]]}. Nos compósitos em que o reforço é feito com partículas de material inerte, pode ocorrer efeito de ancoramento ^[47-50]. Neste efeito as partículas rígidas do reforço oferecem uma barreira física ao crescimento de grãos, pela tensão contrária do reforço ao crescimento da matriz. Neste caso, parâmetros, como, quantidade e dimensões da fase inerte são fatores importantes na sinterização do compósito. O aumento do volume de fase inerte diminui a densificação da matriz, sendo este efeito mais acentuado para partículas maiores ^{[15[47-50]]}.

Carbetos refratários são materiais de uso promissor em aplicações a altas temperaturas. Estes são essencialmente materiais formados da combinação do carbono com metais de transição dos grupos IV, V e VI. A utilização de carbeto como reforço em compósitos de matriz de alumina deve-se, em boa parte, à melhoria de propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura e dureza, e de desgaste ^{[18[47-58]}. A adição de carbeto refratário também provoca, em alguns casos, o aumento da condutividade térmica, pela formação de uma fase intergranular altamente condutora ^[47]. Por este motivo a aplicação destes carbeto nos compósitos de matriz cerâmica torna viável o uso dos mesmos em aplicações extremas, como por exemplo, em peças da indústria aeronáutica ^[59].

Como segunda fase na matriz de alumina, o carbeto de nióbio apresenta grandes vantagens como compatibilidade termomecânica, módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica próximos aos da alumina, tabela 1.4.

Tabela 1.4: Propriedades da Alumina e de Carbetos ^[58]

	Densidade (g/cm³)	Módulo Elástico (GPa)	Dureza (GPa)	Tenacidade à Fratura (MPa/m^{1/2})	Coeficiente de Expansão térmica (×10⁻⁶/°C)
Al₂O₃	3,98	300–400	18-20	2-4	4–9
NbC	7,8	400-500	20-22	3-6	5-9
TiC	4,9	300-500	18-22	4-6	4-9

Valores próximos de coeficiente de expansão térmica, entre reforço e matriz, reduzem a possível formação de tensão residual durante o processo de sinterização do compósito e em condições de trabalho. A semelhança nas propriedades entre o NbC e o TiC e os resultados promissores no uso de NbC como reforço da alumina ^{[50[51[54-58]]]}, indicam que este pode ser um material estratégico em compósitos de matriz de alumina, da mesma forma que o TiC.

3.3. Caracterização de Materiais Cerâmicos

A caracterização das propriedades mecânicas e de desgaste de materiais estruturais se mostra de extrema importância para a determinação de campos e limites de aplicação, sendo objeto de muitos estudos ^[60-78]. Alguns conceitos principais são apresentados a seguir.

3.3.1 . Propriedades Mecânicas

Nos materiais cerâmicos, propriedades mecânicas formam um campo de estudo muito vasto. As principais características de um material estrutural exigem compreensão do modo como os materiais absorvem a energia de solicitações mecânicas, sem romper ou fraturar ^[60]. As principais propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são: dureza, tenacidade à fratura, fluência, resistência à tração, flexão, resistência à compressão e fadiga. Sendo as duas primeiras as mais estudadas nas cerâmicas.

Ao ser submetido a uma tensão, todo corpo tende aos seguintes comportamentos:

- Elástico: mudança temporária na forma do corpo, quando removida a tensão, volta à forma original.
- Plástico: mudança permanente da forma inicial, quando removida a tensão, sem que haja rompimento.
- Fratura: Dúctil – deformação permanente, com rompimento do corpo
Frágil – rompimento do corpo sem que haja deformação permanente.

3.3.1.1. Módulo de elasticidade

Módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é definido como a quantidade de tensão necessária para produzir deformação elástica. Em geral os materiais cerâmicos apresentam deformação plástica quase desprezível à temperatura ambiente, sendo o módulo de elasticidade destes materiais muito alto em relação às demais classes de materiais. O módulo de elasticidade está diretamente relacionado à força interatômica, desta forma, quanto mais forte é a ligação química entre os átomos ou íons de um material, mais alto é o módulo de elasticidade ^{[15[60]]}.

O módulo de elasticidade pode ser medido em ensaios estáticos, pela razão tensão - deformação obtida em ensaios mecânicos, como ensaios de tração e compressão. O valor é obtido pela equação:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Onde: E: módulo de elasticidade

σ : tensão aplicada

ε : deformação

Outros métodos utilizados para essa mesma medição são os chamados dinâmicos, realizados por meio de técnicas sônicas e ultra-sônicas de medição.

3.3.1.2. Dureza

A dureza é uma propriedade dos materiais sólidos relativa à resistência a deformações permanentes quando submetidos a uma força externa. Existem diversos métodos para a medição da dureza de um material, por exemplo, Mohs, Brinnell, Vickers e Knoop ^{[15[58]]}. Na figura 3.6 é mostrada uma das formas mais comuns de medição de dureza de materiais frágeis.

Figura 3.6: Imagem da impressão Vickers e medidas utilizadas para obtenção de tenacidade à fratura pelo método de indentação

O valor da dureza do material é obtido por meio da equação:

(D)

$$H = \frac{2 \cdot \sin 68^\circ \cdot P}{d^2}$$

Onde: H: Dureza Vickers

P: Carga aplicada

d: média da medida das diagonais (d_1 e d_2) da impressão

Alguns parâmetros podem alterar os valores de dureza do material ^[64-67], dentre eles estão algumas propriedades dos materiais, tais como:

- Densidade e porosidade, quanto mais denso maior é a dureza do material, pois poros não oferecem resistência à impressão ^[64],
- Tamanho de grãos: quanto menor o tamanho de grãos maior a relação grão X contorno de grão, maior será a dureza do material ^{[64][65]}.
- Composição: impurezas podem modificar a relação de energia no contorno de grão modificando os valores de dureza ^[66]

Outros parâmetros são relacionados ao processamento e preparação da amostra, como a temperatura do ensaio, a carga aplicada e o acabamento superficial ou polimento.

3.3.1.3 Tenacidade à Fratura

Tenacidade à fratura é a habilidade do material em absorver a energia mecânica, quando submetido a uma carga, no limite de geração de falhas catastróficas, ou seja, é o limiar da capacidade de resistir a tensões antes de gerar a fratura. Nos materiais frágeis a ausência de deformação plástica faz com que ocorram fraturas e trincas para o alívio de tensões ^{[60][68-79]}.

A ponta de propagação de uma trinca é uma região concentradora de tensões, estas podem seguir diferentes fatores intensificação de tensão de acordo com a forma como a carga é aplicada no plano da trinca, na figura 3.7 são mostrados os três principais modos de carregamento, que resultam nos três fatores de intensidade de tensão, K_I , K_{II} e K_{III} . No modo I a carga é aplicada perpendicularmente ao plano da trinca, nos modos II e III a carga é aplicada no plano de cisalhamento da trinca, sendo que no modo II são exercidas forças de corte e no modo III de torção ^[60].

Figura 3.7: Modos de aplicação de carga ^[68]

O modo I é o mais utilizado para medida de tenacidade à fratura em cerâmicas, pois é o principal modo de fratura destes materiais. Existem diversos métodos de aplicação de carga para medição de tenacidade à fratura. Na figura 3.8 são mostrados os principais métodos utilizados.

Amostra	Método e superfície de fratura	Amostra	Método e superfície de fratura
SEP (single edge precracked beam)		SCF (surface crack in flexure)
SENB (single edge notched beam)		IS (indentation strength)
CNB (chevron notched beam)		IF (indentation fracture)

Figura 3.7: Técnicas de determinação da tenacidade à fratura. Adaptado de ref.[68]

O método de medida de tenacidade à fratura pela utilização da impressão provocada pelo penetrador Vickers é um dos mais utilizados pela simplicidade de medição e preparação de amostras. Utilizado desde a década de 70, alguns fatores fazem com que os valores obtidos por este método apresentem grandes variações. Uma das primeiras variáveis é a forma como as trincas se propagam ao redor da indentação; na figura 3.8 são mostradas as principais formas de propagação.

Figura 3.8: tipos de trinca ao redor de uma indentação Vickers ^[70]

A variedade de formação de trincas levou a formulação de diversas equações para o método de indentação ^[71-78]. As principais equações utilizadas são:

- Anstis et al (1979) ^{[71][73]]}: Adota uma equação com abordagem bidimensional, utilizada apenas para trincas de perfil radial/mediana.

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

Onde: P= Carga

c= metade do comprimento da trinca

E= Módulo Elástico

H= Dureza

- Niihara (1982) ^{[74][75]]}: propõe duas equações, visão mais geral do que a de Anstis, independe da força aplicada.

$$K_{IC} = 0,035 \cdot \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E\phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{Ha^{0,5}}{\phi} \right) \quad 0,25 \leq \frac{c}{a} \leq 2,5 \quad (F)$$

$$K_{IC} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{E\phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{Ha^{0,5}}{\phi} \right) \quad \frac{c}{a} \geq 2,5 \quad (G)$$

Onde: l= comprimento da trinca (m)

a= Metade da diagonal da indentação Vickers (m)

E= Módulo de Young

H= Dureza

Φ = Fator de constrição (~3, para cerâmicas)

- Equação Geral de Liang, Orange e Fantozzi (1990) ^[76]: independe do perfil da trinca e da carga aplicada, relaciona propriedades como dureza, módulo elástico e coeficiente de Poisson

$$\left(\frac{c}{a}\right)^{(c/18a)-1,51} = \left(\frac{K_{IC}\phi}{Ha}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{H}{E\phi}\right)\alpha \quad (H)$$

$$\alpha = 14 \cdot \left[1 - 8\left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu}\right)^4\right]$$

Onde: c= medida do centro da impressão ao final da trinca

a= Metade da diagonal da impressão Vickers

E= Módulo de Young

H= Dureza

Φ = Fator de constrição (~3 para cerâmicas)

ν = Coeficiente de Poisson

O excesso de equações disponíveis e a disparidade entre os valores obtidos por este método e os demais métodos de medida de tenacidade à fratura levaram a técnica de impressão a ser utilizada apenas como comparativo entre materiais de mesma classe e com processamento semelhante ^{[77][78]}.

3.4. Ferramentas de corte

O processo de usinagem de metais compõe uma das mais importantes atividades da indústria. Usinagem é o termo utilizado para o processo de produção mecânica de remoção de material de uma peça e pode ser aplicado em diversas etapas de fabricação. Atualmente existe uma vasta gama de ferramentas de corte, com diferentes propriedades, de acordo com a aplicação onde serão empregadas. Condições severas, como altas taxas de desgaste, elevadas temperaturas, sucessivos choques térmicos e as possíveis reações químicas decorrentes do contato entre a pastilha e o metal trabalhado, tornam algumas características necessárias em uma ferramenta de corte ^[79-94]:

- Elevada Dureza;
- Resistência ao desgaste;
- Tenacidade à fratura;
- Estabilidade física e química em altas temperaturas;
- Custo e Facilidade de Obtenção

Os principais fatores que levam à necessidade do desenvolvimento de ferramentas de corte com maior desempenho são a busca contínua de aumento da produtividade, o desenvolvimento de novas ligas metálicas que apresentam maior dificuldade de usinagem com as ferramentas usuais, o crescente aumento do número de máquinas com maior estabilidade, e o melhor desempenho das ferramentas ^[79-84].

Determinados materiais cerâmicos podem ser utilizados na fabricação de ferramentas de corte, pois possuem elevada dureza e resistência ao desgaste, mesmo em altas temperaturas, e apresentam reatividade relativamente baixa com aços e outras ligas metálicas. Estas características permitem que ferramentas cerâmicas de corte possam ser usadas em condições de altas velocidades de usinagem e, portanto, com maior produtividade, sem que a vida útil da ferramenta seja significativamente afetada ^[79-85]. Na figura 3.9 são comparadas as principais características de diferentes materiais utilizados na fabricação de ferramentas de corte comerciais.

Figura 3.9 – Propriedades das principais ferramentas de corte comerciais ^[83].

Histórico das ferramentas cerâmicas à base de alumina

As primeiras ferramentas de corte de alumina sinterizada surgiram na Alemanha, em 1905. As primeiras ferramentas deixavam muito a desejar em termos de propriedades mecânicas e/ou eram utilizadas de forma inadequada, tendo sua aplicação restrita pelo alto percentual de fratura durante o uso. Apenas nas décadas de 70 e 80, com os avanços na área de materiais cerâmicos, ou seja, em processamento, matérias-primas, ou compreensão dos mecanismos que interferem nas propriedades mecânicas, puderam ser produzidas ferramentas de alumina com qualidade suficiente para serem aplicadas em maior escala ^{[78][79]}. Nas últimas duas décadas houve uma expansão em sua aplicação, principalmente no torneamento de ferro fundido, superligas à base de níquel, e no acabamento final de aços endurecidos ^[79-81].

Atualmente diferentes composições vêm sendo desenvolvidas para a confecção de ferramentas de corte à base de alumina, por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, que apresentam dureza, tenacidade à fratura e resistência mecânica maiores quando comparados às cerâmicas puras, aumentando

significativamente o desempenho destas ferramentas. Ferramentas comerciais à base de alumina, figura 3.10^[88], podem ser separadas em três tipos principais^[82-85]

- **Cerâmicas brancas:** alumina com aproximadamente 10% em volume de ZrO_2 , responsável pela tenacificação da cerâmica. Estes insertos são muito utilizados no acabamento de aços de baixa e média concentração de carbono.
- **Cerâmicas pretas:** aluminas com adição de TiC ou TiN , em geral 30 ou 40% em volume; utilizada na usinagem de ferros fundidos e aços endurecidos; muito resistente ao desgaste por abrasão.
- **Aluminas reforçadas com fibras curtas de carbeto de silício (Al_2O_3 - SiC_w):** contêm 25 a 50% de fibras curtas de SiC em sua composição; apresentam maior tenacidade e maior resistência ao choque térmico dentre os compósitos à base de alumina. Por estas características podem ser utilizadas na presença de líquido de refrigeração, são usadas na usinagem de ligas aeronáuticas à base de Níquel.

Como essas ferramentas de corte podem trabalhar sob altíssimas velocidades de usinagem, sua área de corte pode atingir temperaturas superiores a 1000 °C, e por isso uma de suas propriedades fundamentais é a dureza a quente. Materiais à base de alumina têm elevados valores de dureza na faixa de temperatura de 600 a 1000 °C, além de serem quimicamente inertes, quando em contato com ligas metálicas. A combinação da dureza a quente e inércia química indica que estas cerâmicas podem ser utilizadas em condições mais severas, apresentando menores taxas de desgaste e, portanto, maior vida útil que os materiais concorrentes, como metal duro e aço rápido^{[79-85][87]}.

Ferramentas **Aplicações sugeridas**

- Torneamento e mandrilamento gerais de ferro fundido cinzento
- Acabamento em tubos com costura.
- Desbaste e acabamento de camisa de pistão.
- Torneamento e mandrilamento de ferro fundido cinzento.
- Torneamento de materiais duros (abaixo de HRC65)
- Torneamento em semi-acabamento e acabamento de ferro fundido dúctil.
- Corte em alta velocidade de ferro fundido cinzento.

Figura 3.10: Ferramentas de corte comerciais à base de alumina, fabricadas pela NGK ^[86] (a) alta pureza prensada isostaticamente, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$ produzido por sinterização com pressão; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$

Alguns fatores são de extrema importância na escolha da ferramenta de corte utilizada; os principais são: composição e dureza do material, condições de acabamento da superfície a ser usinada, complexidade geométrica da peça final e quantidade de material a ser removido, sendo a composição do material um dos principais fatores na escolha da ferramenta mais adequada ^[79-82].

Ferramentas cerâmicas podem ser utilizadas na usinagem de vários tipos de aços, ferros fundidos, super-ligas à base de Ni e outras ligas não-ferrosas. Não indicadas para a usinagem de ligas de titânio, ligas de alumínio e de alguns aços inoxidáveis devido à significativa interação química entre estes materiais e a ferramenta ^{[79-82][90-92]}.

Além do material, o processo também apresenta um limite para o uso de ferramentas de corte cerâmica, como fresagem e furação, que não podem ser realizados com ferramentas cerâmicas, pois nestes casos, além da força de corte há ainda o esforço mecânico por impacto e baixas velocidades de trabalho, inadequados para o uso de materiais cerâmicos. O torneamento é a operação de usinagem na qual este tipo de ferramenta é mais amplamente empregado ^{[79][91-92]}.

Além destes parâmetros principais, existem outros fatores de grande influência. Os equipamentos de usinagem devem ter alta velocidade de rotação e precisão além de serem adequados em termos de rigidez, com ausência de vibração, ^[78] e parâmetros relacionados ao processo de usinagem, como, velocidade, taxa de avanço, geometria da ferramenta de corte, diferentes sistemas de fixação das mesmas e a aplicação, ou não, de líquidos refrigerantes ^[79-81].

Insertos cerâmicos são geralmente mais caros que os de metal duro, mas permitem velocidades de corte e taxas de remoção de metal de 3 a 4 vezes superiores, figura 3.11 ^{[83][93]}. Além disso, as taxas de desgaste significativamente menores do que as outras ferramentas de corte determinam o aumento constante no percentual de insertos cerâmicos utilizados no mercado ^[79].

Figura 3.11: Evolução das ferramentas de corte em termos de velocidade de usinagem ^[83]

Em alguns casos, o aumento de produtividade alcançado com as ferramentas cerâmicas, quando comparadas às ferramentas convencionais (metal duro ou cermets) é bem significativo ^[94].

4. Materiais e Métodos

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados neste trabalho. São também descritas as rotas de processamento dos pós para obtenção dos compósitos e o procedimento experimental utilizado na confecção e sinterização dos corpos de prova. As técnicas de caracterização utilizadas são brevemente descritas, de acordo com as diferentes etapas em que são empregadas neste trabalho.

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas, para obtenção das composições estudadas:

- Alumina (Alcoa A16 SG);
- Alumina (Alcoa A1000);
- Carbetto de Nióbio (Hermann C. Stark);
- Óxido de Magnésio (Hermann C. Stark).

4.2. Preparação das aluminas

Para a utilização nos compósitos, os dois pós de alumina comerciais foram inicialmente desaglomerados. Nesta etapa foi utilizado moinho de bolas, alumina como meio de moagem, e água destilada como meio líquido. As duas aluminas comerciais foram moídas durante 15 horas, secas em estufa, por 24h a 120°C, peneiradas e, então, utilizadas na preparação dos corpos de prova.

4.3 Fluxograma de processamento e caracterização

Nesta seção são apresentadas as etapas de processamento e caracterização dos compósitos, um fluxograma resumido está na figura 4.1 1.

Figura 4.1: Processamento e caracterização dos materiais utilizados.

4.4. Compósitos Estudados

A quantidade de material utilizada em cada compósito estudado foi separada em relação ao volume de material utilizado e dividido, conforme tabela 4.1. Todos os pós foram processados e caracterizados nas mesmas condições para permitir o estudo da influência dos aditivos utilizados.

Tabela 4.1: Códigos e composições dos materiais estudados

Códigos	Al ₂ O ₃ (% Vol)	NbC (% Vol)	MgO (ppm)
A1	100 (A1000)	-	-
A15N	98,5	1,5	-
A120N	94	6	-
A1M	100	-	500
A1M5N	98,5	1,5	500
A1M20N	94	6	500
A6	100 (A16)	-	-
A65N	98,5	1,5	-
A620N	94	6	-
A6M	100	-	500
A6M5N	98,5	1,5	500
A6M20N	94	6	500

A densidade teórica dos compósitos foi calculada pela regra das misturas, equação I. Os valores de densidade teórica foram utilizados para cálculo das densidades obtidas após as etapas de conformação e sinterização para cada compósito, permitindo a comparação das densidades, em %DT, de compósitos diferentes.

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

4.4.1. Processamento dos compósitos

As matérias primas foram pesadas em diferentes concentrações em volume de constituinte, tabela 4.1. Os materiais, na composição desejada, foram moídos em moinho tipo atritor. Para minimizar o efeito de contaminação durante a moagem foram utilizados jarro, esferas e haste de alumina; as moagens foram feitas com velocidade de 400 rpm, durante 6h, com álcool isopropílico como meio líquido.

Para a retirada do álcool, os pós foram secos em rotoevaporadora, a 90°C e rotação de 60 rpm, e posteriormente colocados em estufa a 120°C, por 12h para a completa secagem. A etapa de moagem em atritor foi empregada para homogeneizar a distribuição dos aditivos na alumina e diminuir o tamanho de partículas, todos os pós foram peneirados antes da conformação.

4.4.2. Caracterização dos Pós

Neste trabalho foram realizadas análises das duas aluminas utilizadas quanto à presença de impurezas, morfologia e distribuição de tamanho de partículas, antes e após moagem em atritor. O carбето de nióbio foi utilizado como recebido, sendo caracterizado quanto à morfologia e distribuição de tamanho de partículas. A composição química do carбето foi fornecida pelo fabricante. Não foram realizadas análises do MgO devido à pequena concentração utilizada no compósito. As mesmas caracterizações quanto ao tamanho e morfologia de partículas também foram realizadas para os pós dos compósitos após secagem. Nas seções a seguir são descritas as técnicas utilizadas para caracterização.

4.4.2.1 Análise química

Para a determinação da quantidade de impurezas das duas aluminas comerciais foi utilizado o método de espectroscopia por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, com análise semi-quantitativa,. Esta técnica permite detectar e também quantificar os elementos químicos presentes

em cada amostra. A técnica permite detectar elementos com concentração de até 300 ppm e foi utilizada por se mostrar eficiente para o propósito de caracterização das aluminas de partida. Nesta etapa foi utilizado o espectrofotômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda da marca Rigaku, modelo RIX 3000.

4.4.2.2. Área de Superfície Específica

A determinação da área de superfície específica das aluminas antes e após moagem em atritor foi realizada pelo método de adsorção gasosa, BET (Brunauer, Emmet e Teller). Este método baseia-se na determinação da quantidade de um gás inerte necessária para que haja a formação de uma camada monomolecular na superfície das partículas. Neste trabalho foi utilizado N₂ como gás adsorvido.

4.4.2.3. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada pelo método de espalhamento de laser, em granulômetro Cilas, modelo 1064. Para esta análise, os pós foram desaglomerados em ultrassom e passados em peneira. Foi utilizado como agente dispersante pirofosfato de sódio, e varredura entre 0,01 e 10 µm. A distribuição de tamanho de partículas dos materiais de partida e dos compósitos foi realizada com a mesma varredura.

4.4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas dos pós de alumina comercial e de NbC foi observada em microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL 30, após recobrimento com ouro. O mesmo foi realizado para alguns materiais compósitos. Foi comparada a morfologia das partículas antes e após a mistura e moagem.

4.4.2.5. Difração de raios X

A presença de fases cristalinas foi determinada por difração de raios-X, com varredura de 2θ entre 10 e 50°; a mesma varredura foi utilizada para pós das matérias primas, composições dos compósitos e para amostras após sinterização.

4.5. Conformação dos corpos de prova

Os pós foram conformados por prensagem uniaxial utilizando-se pressão de 50 MPa, seguido de prensagem isostática a 200 MPa, por um minuto. Neste trabalho foram utilizadas duas diferentes geometrias de corpos de prova. As amostras para análise em dilatômetro foram prensadas com diâmetro de 6,5 mm e altura de 10 mm. Os estudos de sinterização, dureza e microestrutura foram realizados em pastilhas quadradas com 12 mm de lado e altura de 7 mm. A densidade a verde das pastilhas foi calculada pelo método geométrico.

4.6 Sinterizações

4.6.1 Sinterização em Dilatômetro

O estudo de retração foi realizado em um dilatômetro da marca NETZSCH, modelo, foi utilizado suporte de grafite e os ensaios foram realizados em fluxo de argônio, com taxa de aquecimento de 20°C/minuto até 1800°C e mantidas nessa temperatura por uma hora.

4.6.2. Sinterização em forno Astro

As sinterizações dos corpos de prova foram realizadas em forno Astro, com resistência de grafite, utilizando-se taxa de aquecimento de 7°C/min até 400°C e 15°C/min até as temperaturas escolhidas de 1600°C, 1650°C, 1700°C e 1750°C, com tempo de patamar de trinta minutos. Para evitar a oxidação do NbC foi utilizada atmosfera de argônio, com pressão positiva de 0,14 MPa.

4.7. Caracterização Física

A densidade das amostras sinterizadas foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes. As amostras foram fervidas em água destilada por ~1 h; após resfriamento foram pesadas em balança analítica; para cada amostra foram realizadas três medidas de massa imersa, e três medidas de massa úmida. A massa seca foi pesada após secagem das amostras em estufa, a 120°C, por 12 horas; foi determinada a perda de massa durante a sinterização. A equação J foi utilizada para cálculo da densidade aparente.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (J)$$

onde: m_s : massa seca (g)

m_u : massa úmida (g)

m_i : massa imersa (g)

ρ_{H_2O} : densidade da água (g/cm³)

Já a porosidade aparente foi calculada pela equação L.

$$Porosidade_{aparente} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (L)$$

onde: m_u : massa úmida (g)

m_s : massa seca (g)

m_i : massa imersa (g)

4.8. Caracterização microestrutural

Foram observadas, em MEV, as superfícies de fratura de amostras sinterizadas, tendo sido selecionadas as de maior densidade, assim como amostras polidas e indentadas, para análise das trincas e possíveis mecanismos de tenacificação. Para a observação da microestrutura, as amostras polidas foram desembutidas e atacadas termicamente em forno tubular, a 1500°C, em vácuo, por 15 minutos.

4.9. Propriedades Mecânicas

Os métodos utilizados para a caracterização mecânica dos compósitos são descritos a seguir.

4.9.1. Ensaio de Dureza Vickers

O método de impressão Vickers foi utilizado em ensaio de dureza; as amostras sinterizadas foram cortadas, embutidas em baquelite, desbastadas com pó de SiC e polidas com suspensão de diamante de 30, 15, 6 e 1 µm. Inicialmente foi realizado um teste com cargas de 49, 98,196 e 294N para determinação da melhor carga, esta foi obtida a partir da curva dureza X carga aplicada, sendo escolhida a carga em função da estabilização da dureza medida. As amostras foram indentadas com carga de 196 N em durômetro da marca Buehler e a dureza foi calculada utilizando a equação D.

4.9.2. Tenacidade à Fratura pelo Método de Impressão Vickers

O comprimento das diagonais e das trincas foi medido no microscópio ótico do equipamento de dureza. A medida das trincas foi utilizada para o cálculo da tenacidade à fratura dos compósitos, calculada pela equação de Anstis et al ^[72] (E), após a determinação do perfil das trincas formadas realizada após polimento com suspensão de diamante 1 µm e observação em microscópio óptico.

4.10. Ensaio de Difusão

Foram realizados ensaios de difusão de ferro fundido cinzento em amostras selecionadas de acordo com a dureza e densidade. Este ensaio foi realizado visando observar a estabilidade química do conjunto alumina-ferro fundido cinzento a temperaturas próximas às obtidas na interface de corte durante o uso. Foram montados conjuntos contendo duas pastilhas cerâmicas e uma pastilha de ferro fundido entre as duas cerâmicas, figura 4.3. Para o início do ensaio, todas as amostras foram retificadas e as superfícies de contato polidas e limpas.

Figura 4.3: Montagem do sistema para ensaio de difusão

O conjunto foi montado dentro de uma matriz de grafite, inserida em uma prensa a quente onde foi aplicada pressão de 7,5-8 MPa. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min até temperatura de 1100°C, com tempo de ensaio de 5h de patamar e atmosfera com fluxo passante de Ar. Após os ensaios, os conjuntos foram embutidos em resina, cortados ao meio, desbastados com SiC e polidos com suspensão de diamante de 30, 15, 6 e 1 μm . As condições de tempo, temperatura e pressão foram baseadas em trabalho de Kalin et. al. ^[95]

Tabela 2: Conjuntos de difusão

Conjunto	Amostras	Sinterização
A	A6 - A65N	1600°C
B	A6 - A65N	1650°C
C	A6M - A6M5N	1750°C
D	A1M - A1M5N	1650°C

A detecção dos elementos presentes na interface entre as pastilhas foi feita na superfície polida e recoberta com carbono, por EDS com varredura de 2 μm até 10 μm e em seguida com varredura de 10 em 10 μm até 60 μm no interior de cada pastilha, conforme figura 4.4.

Figura 4.4: Faixa de medida de difusão nas pastilhas

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho de mestrado. São apresentados os resultados de caracterização dos materiais de partida e dos compósitos. As principais diferenças entre as aluminas utilizadas, a influência na quantidade de NbC e MgO adicionada e os parâmetros de sinterização são discutidos.

5.1 Caracterizações das Matérias Primas

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados quanto à composição, fases cristalinas presentes, distribuição, tamanho e forma das partículas e área de superfície específica.

O método utilizado para determinação da pureza das aluminas estudadas foi espectrofotometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, sendo determinados os elementos presentes por análise semi-quantitativa. Os resultados das análises estão listados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados das análises por fluorescência de raios-X dos pós de alumina

Compostos	A1000	A16
Al₂O₃	99,5±0,3	99,7±0,3
SiO₂	0,21±0,05	0,10±0,05
MgO	0,06±0,01	0,05±0,01
Na₂O	0,07±0,01	0,05±0,01
CaO	0,06±0,01	0,04±0,01
SO₃	0,020±0,005	0,02±0,01
Fe₂O₃	0,04±0,01	0,020±0,005
NiO	<0,005	<0,005
ZrO₂	<0,001	<0,001

Na tabela 5.1 podem ser observadas algumas diferenças na quantidade de elementos das aluminas comerciais. Embora as duas aluminas tenham em sua composição basicamente os mesmos materiais, exceto no caso do MgO, a

alumina A1000 tem maiores concentrações de algumas impurezas, como SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 . De acordo com diversos estudos ^{[14-19][24-29]]}, as impurezas presentes nas partículas de alumina como, por exemplo, SiO_2 e CaO ^[24-29], durante o processo de sinterização, podem ficar segregadas nos contornos, potencializando os mecanismos de crescimento de grãos.

O efeito de crescimento anormal de grãos da alumina não está apenas ligado à composição química, mas também a distribuição espacial das impurezas, afetada pelo tamanho das partículas. Segundo Cho e colaboradores ^[24], a concentração de impurezas é maior em partículas mais grosseiras e aglomerados de partículas; desta forma o crescimento de grãos a partir dessas partículas tende a ser maior do que em partículas mais finas.

A composição química do carbetto de nióbio, utilizado como recebido, foi fornecida pelo fabricante, listada na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição química NbC, de acordo com o fornecedor

Elemento	Quantidade (%)
Nb	98,85
W	0,5
Ti	0,3
N	0,2
Fe	0,1
Al	<0,01
Ca	<0,01
S	<0,01
Si	<0,01

Foi utilizada a técnica de difração de raios-X para a detecção das fases cristalinas presentes nas matérias primas, após a moagem em atriitor para as aluminas e o NbC como recebido, figura 5.1. Apesar da grande variedade de compostos encontrada na análise química das aluminas comerciais utilizadas, a pequena concentração não permitiu que estes fossem detectados nos difratogramas; apenas os materiais nominais aparecem como fases cristalinas.

Figura 5.1: difração de raios-X dos pós de partida

A eficiência da etapa de moagem em atritor foi medida pelo aumento na área de superfície específica das duas aluminas. Na tabela 5.2 estão listados os valores antes e após moagem em atritor. O aumento na área de superfície após moagem indica a diminuição no tamanho de partículas. A quebra de partículas se mostrou mais eficiente para a alumina A1000, que teve aumento na área de superfície de $\sim 26\%$; para a alumina A16 o aumento foi de $\sim 12\%$. Esta etapa de quebra de partículas deve proporcionar ao material maior sinterabilidade [38-39]

Tabela 5.2: Área de superfície dos pós de alumina antes e após a moagem em atritor

	Área de Superfície Específica (g/m^2)	
Alumina	Antes	Depois
A1000	$7,7 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$
A16	$11,2 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,1$

A distribuição de tamanho de partículas e a área de superfície específica das aluminas após moagem em atritor e do NbC são mostradas na figura 5.2. Com os gráficos da figura 5.2 é possível verificar que o tamanho de partículas da alumina A1000 possui uma distribuição mais larga e com partículas de diâmetro maior do que as partículas de alumina A16. Esse tipo de distribuição influencia não só o

empacotamento das partículas nos estágios iniciais de sinterização, como também pode promover o crescimento de grãos durante o estágio intermediário de sinterização ^{[11][36][39]]}. Na alumina A16 o tamanho das partículas foi menor e a distribuição mais estreita.

Figura 5.2: (a) Distribuição de tamanho de partículas e (b) Área de Superfície específica dos materiais utilizados na fabricação dos compósitos

Na figura 5.3, são apresentadas micrografias típicas dos pós, as duas aluminas comerciais moídas em atritor, e o NbC como recebido, utilizados na fabricação dos compósitos; a diferença no tamanho e na distribuição de partículas dos dois pós de alumina é facilmente observada. Na amostra A1, após moagem em atritor, é possível verificar a presença de partículas de maior tamanho, com uma distribuição mais larga do que a amostra A6. O NbC apresenta partículas maiores e mais arredondadas do que as aluminas. Essa diferença na superfície pode explicar a maior área de superfície da alumina A1000 do que do NbC, apesar de ambos possuírem distribuição de tamanho de partículas semelhantes.

Figura 5.3: Micrografia das matérias primas: (a) A1, (b) A6, após moagem em atriitor e (c) NbC, como recebido.

5.2 Compósitos

Após a caracterização das matérias primas, estas foram pesadas, de acordo com a tabela 4.1, misturadas e moídas em moinho atritor. Os valores de densidade teórica dos compósitos foram calculados pela regra das misturas, equação A, seção 4, os valores estão agrupados na tabela 5.3, separados por quantidade, em volume, de alumina e carbetto de nióbio. A densidade teórica do MgO não foi utilizada no cálculo de densidade teórica por causa da baixa concentração utilizada.

Tabela 5.3: Valores de densidades teóricas das composições

Material	DT (g/cm ³)
Al ₂ O ₃	3,98
NbC	7,8
Al ₂ O ₃ +1,5%NbC	4,033
Al ₂ O ₃ +6%NbC	4,221

Após a moagem em moinho atritor foi obtida a distribuição de tamanho de partícula dos materiais, figura 5.4. Para os compósitos produzidos com alumina A1000, a distribuição de tamanho de partículas se mostrou um pouco mais larga e com diâmetros maiores em comparação aos compósitos à base de alumina A16.

(a)

(b)

Figura 5.4: Distribuição de tamanho de partículas compósitos fabricados com aluminas (a) A1000, (b) A16

Na figura 5.5 são apresentadas micrografias de algumas amostras de compósito após a moagem em atritor e mistura de NbC e MgO. Comparando essas micrografias com as da figura 5.3 observa-se que continua existindo diferença no tamanho de partícula das duas aluminas, mesmo após mistura com aditivos e moagem em atritor. Nas composições à base de alumina A1000, observa-se uma diminuição no tamanho das partículas, indicando que houve quebra durante a moagem, havendo ainda a presença de partículas maiores,

conforme figura 5.5(a). Nas figuras 5.5 b e c, as partículas dos compósitos produzidos com alumina A16 continuam menores, mesmo com a presença de partículas de NbC.

Figura 5.5: Micrografia dos pós de compósito (a) A15N, (b) A620N, (c)A6M20N

A distribuição mais larga de tamanho de partículas da alumina A1000 permitiu uma melhor compactação das partículas durante o processo de conformação, resultando em maiores densidades a verde, quando comparadas às amostras produzidas com alumina A16, tabela 5.4. Com o perfil de distribuição de partículas mantido nos pós dos compósitos fabricados com alumina A1000, isto é, com distribuição mais larga e maior de tamanho de partículas, a densidade a verde dessas amostras foram maiores do que as obtidas com distribuição mais estreita.

Tabela 5.4: Densidade à verde

Material	Densidade a verde (%Dt)	Material	Densidade a verde (%Dt)
A1	57,8 ± 0,9	A6	55,1 ± 1,0
A15N	58,2 ± 0,8	A65N	55,4 ± 0,8
A120N	57,1 ± 0,8	A620N	54,1 ± 0,3
A1M	58,9 ± 0,3	A6M	54,9 ± 1,6
A1M5N	58,4 ± 0,5	A6M5N	55,2 ± 0,3
A1M20N	59,2 ± 0,2	A6M20N	56,0 ± 0,2

Onde Dt= Densidade Teórica

5.3 Sinterização

5.3.1 Sinterização em Dilatômetro

Os gráficos de retração em função da temperatura dos compósitos foram agrupados de acordo com o material da matriz, figura 5.6 (a) e (b), e a presença de MgO figura 5.6 (c) e (d). Para as duas aluminas, a adição de NbC causou aumento na temperatura de início de retração, sendo mais acentuado para concentração de 6%; nestes casos houve retração durante o patamar. Nas amostras contendo 1,5% de NbC há retração durante o período de patamar apenas para amostras com adição de MgO.

Na comparação entre os dois tipos de alumina é possível notar, figura 5.6, que a retração das amostras produzidas com alumina A16 tem início em temperatura pouco menor do que as com alumina A1000, assim como o final da retração, que também ocorre em temperatura menor.

As amostras à base de A1000 tiveram retração menor do que as amostras à base de alumina A16.

Figura 5.6: gráficos de retração dos compósitos sem adição de MgO (a) e (b) e com adição de MgO (c) e (d)

Na figura 5.7, a formação de um primeiro pico na taxa de retração foi observado em todas as amostras de alumina sem adição de NbC. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de impurezas na superfície das partículas que, no estágio inicial de sinterização favorecem o rearranjo de partículas. A forma mais acentuada do primeiro pico nas amostras produzidas com alumina A1000 mostra que, em amostras em que a distribuição de tamanho de partículas é mais larga o rearranjo das partículas no estágio inicial de sinterização é favorecido, nestes casos. A presença de partículas inertes de NbC provavelmente inibe a

formação do primeiro pico por dificultar a mobilidade das partículas de alumina durante o processo de sinterização.

É possível observar a diferença nas taxas de retração das amostras à base das duas aluminas comerciais. Amostras produzidas com alumina A1000 tiveram taxa de retração máxima menor do que as amostras à base de alumina A16 e estão deslocadas para temperaturas mais elevadas, ou seja, têm início, taxa máxima de retração e final da densificação à temperaturas maiores do que as necessárias para as amostras à base de alumina A16. Em estudo sobre a influência do tamanho e distribuição de partículas na sinterização de cerâmicas, Chappel *et al.*^[40] indicaram que a largura da distribuição das partículas influencia diretamente a retração.

Na figura 5.7 é possível observar também uma diferença no perfil das curvas de retração de ambas as aluminas, indicando que a sinterização de materiais produzidos com alumina de menor tamanho e com distribuição mais estreita de partículas ocorre em uma faixa menor de temperatura, sendo necessária menos energia para a densificação.

Figura 5.7: gráficos de taxa de retração dos compósitos sem adição de MgO (a) e (b) e com adição de MgO (c) e (d)

Para os compósitos com adição de 6% de NbC, houve aumento na temperatura de início de sinterização e na taxa máxima de retração da alumina, porém esse efeito foi atenuado pela presença de MgO.

5.3.2 Sinterização em Forno Astro

5.3.2.1. Densidades

Os dados obtidos de densidade relativa, calculada pelo método de Arquimedes e comparados com a densidade teórica calculada, foram agrupados na figura 5.8. Todas as amostras tiveram perda de massa de aproximadamente 1,3%.

Iniciando a comparação com as amostras de alumina A1000, cujas partículas iniciais eram de tamanho maior, a amostra que não teve a inserção de nenhum dos aditivos utilizados neste trabalho apresenta baixa densidade (~93% Dt) após sinterização a 1600°C, sendo aumentada com a utilização de maiores temperaturas de sinterização. Com a adição de 500 ppm de MgO foram registradas densidades maiores a 1600°C (~95% Dt), com pequeno aumento com a elevação da temperatura de sinterização. Nos dois casos, com e sem adição de MgO, as densidade dos corpos sinterizados a 1750°C atingiram valores de ~96%.

Quando o NbC é adicionado à matriz de alumina a quantidade utilizada provoca diferentes efeitos. Para adições de 1,5% de NbC (A15N e A1M5N) o efeito do carbetos foi pouco acentuado, provocando densidades muito próximas às registradas para amostras de alumina sem carbetos, com ou sem a adição de MgO, A15N e A1M5N. Apenas para a menor temperatura de sinterização utilizada, 1600°C, os compósitos tiveram menor valor de densidade em relação ao material sem NbC. O efeito na densidade da adição de 6% em volume de NbC à matriz de alumina mostra-se bastante acentuado, causando grande redução na densidade dos materiais sinterizados a temperaturas mais baixas, 1600°C e 1650°C. Isto ocorre provavelmente porque partículas rígidas e inertes do carbetos inibem a densificação por efeito de ancoramento. Comparando os dois compósitos com 6 % em vol. NbC, tem-se que os compósitos contendo MgO, sinterizados a temperaturas até 1650°C, apresentam densidades mais elevadas provavelmente devido ao aumento na mobilidade e difusão de matéria^{[12][16]]}.

(a)

(b)

Figura 5.8: Densidades relativas das composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização.

As amostras produzidas com alumina A16, em geral, apresentam densidades mais elevadas do que na amostras produzidas com A1000, como era esperado, devido à maior energia de superfície das partículas de A16. Na amostra A6, portanto sem aditivos, não foi registrado o mesmo comportamento de densificação que para a amostra produzida com alumina A1000. A densidade

inicial, ~97%Dt, em menores temperaturas de sinterização, 1600°C e 1650°C, teve pequena diminuição com a elevação da temperatura de sinterização. O mesmo comportamento ocorreu para a amostra com adição de MgO, as duas composições tiveram densidades muito próximas, para todas as temperaturas de sinterização, indicando que neste caso o efeito da distribuição de tamanho de partículas é mais importante do que a adição de pequena quantidade de MgO.

A adição de 1,5 vol% de carbetto no compósito à base de A-16 não provoca diminuição de densidade; as amostras de compósito, sem a adição de MgO, registram queda na densidade com o aumento da temperatura de sinterização, comportamento similar às amostras sem carbetto; isto pode estar ligado a modificações na microestrutura. Quando adicionado 1,5vol% de NbC nas amostras com 500 ppm de MgO, há aumento na densidade do compósito com a elevação da temperatura de sinterização.

A adição de 6 vol% de NbC à matriz de alumina, A16, similarmente às composições à base de A1000, causa redução na densidade dos materiais sinterizados nas temperaturas mais baixas. O provável efeito de ancoramento provocado pelas partículas de carbetto inibe a densificação do material, a temperaturas mais baixas, sendo que a maior mobilidade provocada pela adição de MgO também promove uma melhoria na densidade. Nas duas composições contendo 6 vol% NbC, há um aumento de densidade com a elevação da temperatura.

Comparando as densidades obtidas para as duas aluminas comerciais utilizadas, a distribuição do tamanho de partículas mostra ter grande influência na densificação das cerâmicas ^{[12[35-40]]}. A diferença na distribuição de tamanho das partículas das duas aluminas comerciais utilizadas pode ser bem observada na densificação dos compósitos, já que a presença de outras impurezas deve ter tido seu efeito minimizado pela relativamente alta concentração de MgO nos pós de partida^[25]. Em baixas temperaturas de sinterização (até 1650°C), os compósitos contendo 6 vol % NbC apresentam os menores valores de densidade, mas a temperaturas ~1700°C estes tornam-se semelhantes às demais amostras.

As principais diferenças entre as duas aluminas comerciais utilizadas, tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas e quantidade de impurezas presentes, provocam nos compósitos efeitos de sinterização semelhantes aos da alumina sem aditivos. A grande variedade de impurezas detectadas impediu o estudo do efeito individual de cada uma na sinterização da alumina. Os principais elementos presentes, Si, Na e Ca, podem alterar a cinética de sinterização, segregando para os contornos de grão da alumina [26-33]. A possível formação de fases secundárias foi verificada por difração de raios X das amostras sinterizadas, figura 5.9. Apenas as fases majoritárias dos materiais de partida foram detectadas, indicando que não houve formação de fases cristalinas secundárias em quantidade suficiente para ser detectada, o que era esperado, já que a quantidade de impurezas detectadas nos pós de alumina estava bem abaixo do limite de detecção da difração de raios X.

Figura 5.9: difração de raios X de algumas amostras sinterizadas

A diferença no tamanho inicial de partículas proporciona melhor empacotamento das partículas, e conseqüentemente maior densidade à verde [12], a presença de partículas de tamanhos diferentes também proporciona a presença de impurezas na superfície das partículas grandes; por este motivo a presença de partículas de tamanhos muito distintos pode favorecer o crescimento de grãos [12[37]].

Sendo o crescimento de grãos um processo concorrente ao de densificação dos materiais, nos estágios finais de sinterização a larga distribuição de tamanho de partículas favorece o crescimento dos grãos provenientes de partículas maiores e o desaparecimento das partículas menores ^[38]. Uma distribuição mais estreita, onde as partículas têm aproximadamente o mesmo diâmetro tende a produzir corpos de prova com densidades superiores e microestrutura com grãos menores e mais uniformes ^[38].

5.3.2.2 Microestrutura

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada a partir de micrografias da superfície de fratura, e de amostras polidas e atacadas termicamente.

Na figura 5.10, são apresentadas superfícies de fratura das amostras de alumina, sinterizadas a 1600°C e 1750°C, extremos das temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho. O crescimento de grãos com o aumento da temperatura é facilmente observável. Nas duas aluminas, a sinterização a 1600°C mantém o padrão de distribuição inicial das partículas. A alumina A16 tem distribuição de grãos mais homogênea, enquanto a alumina A1000, possui uma larga distribuição de tamanho de grãos. As distribuições são bastante alteradas com o aumento da temperatura e ocorrência de crescimento de grãos, sendo que a alumina A16 permanece com grãos menores em relação à alumina A1000.

Figura 5.10: Micrografia de superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1600°C, a) A1 e b) A6 e sinterizadas a 1750°C, c) A1 e d) A6

Na figura 5.11 estão agrupadas micrografias de amostras que tiveram adição de 1,5% de NbC, onde são observadas duas temperaturas de sinterização, com alterações visíveis na microestrutura dos compósitos. Pode se observar que, para amostra A65N, na temperatura de 1650°C os grãos de alumina permanecem pequenos e bem distribuídos, isto é, comparando as figuras 5.10 (b) e 5.11 (b) tem-se que, apesar da maior temperatura de sinterização, a presença de NbC inibiu o crescimento de grãos. Alguns estudos ^[43-53] mostram que para os compósitos de matriz de alumina, a adição de carbeto age inibindo o crescimento dos grãos da alumina impedindo o avanço dos contornos de grão durante o crescimento. A presença de 1,5% de NbC na alumina A1000 causou menor efeito de ancoramento e controle da microestrutura do que nos compósitos à base de alumina A16, as amostras observadas apresentam crescimento de grãos com o aumento da temperatura de sinterização, da mesma forma que a alumina sem

aditivo. A 1750°C o crescimento dos grãos foi bem acentuado, havendo predominância de fratura transgranular. Na figura 5.11 também é possível notar a grande diferença no tamanho dos grãos das amostras quando a temperatura de sinterização é aumentada de 1650° para 1700°C, nas duas aluminas. Analisando este efeito com os dados de densidade dos compósitos à base de A-16, tem-se que parte das amostras (A6, A65N e A6M) apresentam densidade elevada e grãos pequenos em temperatura até 1650°C. Com a elevação da temperatura de sinterização para 1700°C, ou mais, há o crescimento de grãos e redução na densidade, indicando que nesta faixa de temperatura ocorre primordialmente crescimento de grãos, dificultando a densificação.

Figura 5.11: Micrografia de fratura das amostras sinterizadas com 1,5% de NbC sinterizadas a 1650°C a) A15N, b) A65N e sinterizadas a 1700°C, c) A15N e d) A65N

Na figura 5.12 são mostradas algumas micrografias das amostras de alumina, sinterizadas a 1750°C, após polimento e ataque térmico. A diferença de tamanho de grãos se mantém entre as aluminas A1000 e A16, mas neste caso, com o ataque térmico é possível visualizar uma camada de fase secundária nos contornos de grão da amostra A1000, figura 5.12 (a), provavelmente proveniente das impurezas existentes na matéria prima. A segregação de alguns tipos de impurezas nos contornos de grão, em geral, tem efeito negativo, promovendo o maior crescimento de grãos.

Nas amostras sinterizadas a distribuição de tamanho dos grãos não é muito homogênea, o que pode estar associado à presença de impurezas que favoreçam o crescimento de alguns grãos da alumina^[17-20] e pela distribuição de tamanho de partículas que favorecem o crescimento de grãos originários de partículas de maiores cercadas de partículas pequenas, o que provocaria o crescimento de maior de alguns grãos em relação aos outros^[38]. Este efeito é visivelmente minimizado pela adição de MgO^[23-36], figura 5.13.

Figura 5.12: Micrografia das amostras de alumina sinterizadas a 1750°C
a)A1, b) A6

A formação de fase secundária nos contornos de grão da alumina A1000 nos compósitos sem a adição de MgO pode ser observada na figura 5.13 (a, c). Nas amostras sinterizadas a 1750°C, a adição de 1,5% de NbC não provoca diminuição clara no crescimento de grãos de alumina. Já o efeito de ancoramento^[46-49] dos grãos é observável com a adição de 6 vol% de NbC. A

adição de 6 vol% de NbC provocou não apenas a inibição do crescimento de grãos, mas também de densificação do material, sendo necessária maior temperatura de sinterização para que os compósitos atingissem densidades semelhantes aos com menor adição de carbetos, figura 5.8. O efeito da adição de MgO no controle de crescimento de grãos é bastante acentuado, principalmente para a concentração de 1,5% de NbC, onde o efeito de ancoramento é menor; o MgO age de maneira contrária ao efeito de outras impurezas, inibindo o crescimento de grãos e favorecendo a densificação ^{[12][15][31]]}. Na figura 5.13 a fase secundária pode ser observada, mas devido ao ataque térmico, às vezes excessivo, apenas em algumas regiões, ela é facilmente detectada. É possível observar o efeito de refinamento da microestrutura provocado pela presença de MgO, com as micrografias apresentadas, com a mesma concentração de NbC e mesma temperatura de sinterização, 1750°C. Comparando os materiais A1M5N com A15N, A1M20N com A120N, e A6M5N com A65N, observa-se que houve refinamento e maior homogeneidade de microestrutura.

Figura 5.13: Micrografia dos compósitos sinterizados a 1750°C a) A15N, b)A1M5N e c) A120N, d)A1M20N, e)A65N e f) A6M5N

5.3.2.2 Propriedades Mecânicas

Para medida de dureza e tenacidade à fratura, as amostras foram cortadas transversalmente, polidas com suspensão de diamante, e indentadas com indentador Vickers e carga de 196N. Os valores de dureza foram obtidos pela medida das diagonais da impressão Vickers e calculados com a equação D, seção 3. Na figura 5.14 os gráficos de dureza mostram que, em geral, os materiais à base de alumina A16 possuem maior dureza em relação aos à base de alumina A1000.

Comparando separadamente as duas aluminas comerciais utilizadas, tem-se que as amostras produzidas com alumina A1000 sem a adição de NbC e MgO apresentaram altos valores de dureza em relação à maioria dos compósitos. A presença de MgO provoca uma pequena queda nos valores de dureza da alumina, apesar de terem sido obtidas amostras com maior densidade. A adição de 1,5% de NbC na matriz de alumina também provoca queda na dureza, para todas as temperaturas de sinterização, sendo este efeito mais acentuado para maiores temperaturas de sinterização, apesar das densidades das amostras comparadas serem próximas. Nas amostras contendo NbC e MgO, o efeito foi diferente, sendo que os compósitos com 1,5vol% de NbC e MgO apresentam os maiores valores de dureza para as amostras produzidas com alumina A1000. Neste caso o controle do crescimento de grãos e altos valores de densidade permitiram maior dureza do compósito. Com a adição de 6 vol % de NbC, apesar do bom controle microestrutural provocado pelas partículas de carbeto, a baixa densidade impede que estes compósitos apresentem boa dureza, mesmo com a presença de MgO. Os maiores valores foram obtidos para a composição A120N sinterizada a temperaturas acima de 1650°C.

Analisando-se o comportamento para as amostras produzidas com alumina A16, tem-se que as adições provocaram aumentos nos valores de dureza, em todos os casos analisados. Nas amostras sem adição de MgO, a dureza diminui com o aumento da temperatura de sinterização, provavelmente pelo baixo controle microestrutural a altas temperaturas; para essas composições, a adição de MgO proporciona um aumento de dureza para temperaturas de sinterização mais elevadas. A adição de 1,5% de NbC em volume, para as amostras produzidas com alumina, A16 resultou em melhores desempenhos do compósito,

em relação à dureza, com valores ~ 15 GPa em baixa temperatura de sinterização, havendo uma diminuição com o aumento da temperatura, justificada pelo crescimento dos grãos; a queda foi mais acentuada para os compósitos sem a adição de MgO, A65N. No caso da adição de 6% de NbC, os baixos valores de dureza em baixas temperaturas de sinterização seguem o mesmo comportamento da densidade, indicando que neste caso a baixa dureza está diretamente ligada à presença de poros, mesmo com a adição de MgO. O aumento da temperatura de sinterização provoca a densificação do compósito e aumento da dureza, mas para temperatura de 1750°C , no compósito sem a presença de MgO, A620N, o crescimento dos grãos deve ter provocado a queda na dureza do compósito.

Figura 5.14: Dureza das composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização

Comparadas as duas aluminas comerciais utilizadas, os maiores valores de dureza foram obtidos para a alumina A16. Comparando as durezas de cada compósito com o de seu análogo nota-se que o efeito do tamanho de partículas foi bem acentuado.

Os gráficos de dureza em função da densidade, para as duas aluminas e quatro temperaturas utilizadas, figura 5.15, foram feitos na tentativa de melhorar a avaliação da relação entre a presença de aditivos, o efeito da densidade e dureza dos compósitos. Mas isso não é tão claro; em geral, amostras com maior densidade apresentam maiores valores de dureza, mas existem outros efeitos que não puderam ser claramente definidos.

Figura 5.15: Valores de dureza em função da densidade para compósitos produzidos com alumina A1000 e A16 e temperatura de sinterização de (a)1600°C, (b) 1650°C, (c) 1700°C e (d) 1750°C

O perfil de trinca das amostras estudadas foi obtido após desbaste superficial das amostras indentadas; foi observada trinca característica do tipo radial-mediana. Com isso, foi utilizada para o cálculo de tenacidade à fratura a equação de Anstis, que se mostra adequada para materiais com esse tipo de trinca. Os valores de tenacidade à fratura foram utilizados apenas para estudo comparativo da influência da segunda fase nas propriedades dos compósitos estudados neste trabalho, uma vez que na literatura é descrita a baixa confiabilidade do método devido à grande variedade de equações e parâmetros envolvidos no cálculo e medição das trincas de indentação ^[76-77].

Entre as amostras obtidas, a diferença de valores de tenacidade não foi muito grande; nos compósitos o efeito maior ocorreu para adições de carbeto de nióbio. Na figura 5.16 estão agrupadas as curvas de valor de tenacidade à fratura em função da temperatura de sinterização. A pouca linearidade no comportamento de tenacidade dos compósitos estudados dificulta o estudo do efeito de cada adição, das impurezas e do tamanho inicial de partículas, separadamente.

(a)

(b)

Figura 5.16: Tenacidade à fratura das composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização

A utilização de um material de segunda fase com grãos de maior dureza do que a matriz deve fornecer um mecanismo de tenacificação da alumina por meio da perda de energia da trinca, funcionando como um obstáculo por deflexão ou por fratura de grãos de carbeto. Para alguns compósitos, e nas duas aluminas estudadas, a adição de 6vol% de NbC e baixas temperaturas de sinterização, não foi eficiente nesse propósito, provavelmente devido à baixa densidade e presença de poros.

Os gráficos de tenacidade em função da densidade dos materiais, figura 5.17, foram feitos na tentativa de permitir observar melhor os dados, mas também não deixaram claros os efeitos dos vários parâmetros.

Figura 5.17: Valores de tenacidade em função da densidade para compósitos produzidos com alumina A1000 e A16 e temperatura de sinterização de (a) 1600°C, (b) 1650°C, (c) 1700°C e (d) 1750°C

5.4 Ensaio de difusão

Na aplicação de ferramentas de corte, a interação química entre a cerâmica e o ferro fundido pode comprometer o desempenho do material e é um fenômeno que favorece o desgaste abrasivo e formação de cratera na superfície das ferramentas além da formação de aresta postiça, onde a adesão de material retirado da peça de trabalho fica aderida na ponta de corte comprometendo desempenho e acabamento final do material usinado^[87-93].

A composição química do ferro fundido cinzento, utilizado no ensaio, foi fornecida pelo fabricante e listada na tabela 5.9.

Tabela 5.9: Composição química do ferro fundido cinzento

Composição [%]	
Elemento	Ferro fundido Cinzento
Si	2,2-2,6
Cu	0,86
Sn	0,094
Mn	0,44
Cr	0,27
Ti	0,01
S	0,093
P	0,06

Foi feita microscopia eletrônica de varredura das amostras ensaiadas, após corte e polimento do conjunto. Na figura 5.16, as micrografias indicam que não houve formação de uma região de interface entre as duas amostras.

Figura 5.16: Microscopia dos conjuntos de difusão (a) Par A: A6-A65N -1600°C, (b) PAR B: A6-A65N -1650°C; (c) Par C: A6M-A6M5N -1750°C, (d) PARD: A1M-A1M5N -1650°C

Os resultados do ensaio de difusão foram agrupados em gráficos e divididos por material de interação. No primeiro a presença do elemento ferro nas cerâmicas e no segundo a presença de alumínio e silício no ferro fundido. A medida de amostra padrão para comparação dos pares foi realizada em todas as amostras em regiões distantes das áreas de interação dos pares de difusão. Nas

cerâmicas o padrão de presença de ferro foi zero. As amostras de ferro fundido apresentaram presença de alumínio abaixo de 0,5% em peso e de silício entre 2,1 e 2,5% em peso. Os demais elementos presentes no ferro fundido cinzento e na cerâmica como por exemplo, Nb, Mg e Cu, não foram detectados nos pares de difusão. Na figura 5.17, a quantidade de ferro difundida no interior das amostras de cerâmica, medida por meio de EDS, aponta que para os compósitos, a difusão foi variável na interface de contato, sendo a região com maior tendência de concentração em quase todas as amostras, exceto no Par D, composto por amostras de alumina A1000 e Alumina A1000 com a adição de 1,5% de NbC, 500 ppm de MgO, sinterizado a 1650°C, figura 5.17 d. Considerando o padrão de difusão apresentado, em geral a presença do Fe caiu com a distância da interface, e a presença de NbC não causou grande modificação na estabilidade química da alumina.

Figura 5.17: (a) Par A: A6-A65N -1600°C, (b) PAR B: A6-A65N -1650°C; (c) Par C: A6M-A6M5N -1750°C, (d) PARD: A1M-A1M5N -1650°C

Uma comparação entre as diferenças das aluminas utilizadas mostra que, nesta amostragem, a difusão no interior das amostras do par D ocorreu em menor quantidade em praticamente todas as distâncias da região de interface, em relação às outras amostras analisadas. Em todas as amostras a quantidade de ferro presente esteve abaixo de 1,5% em peso e apresentou queda nesta quantidade nas camadas mais afastadas da superfície de contato. Quando comparada a interação com a pastilha comum e a produzida com o compósito, a presença de Al foi menor para todas as amostras sem a presença de NbC produzidas com alumina A16. Nestes conjuntos a interação das pastilhas produzidas com alumina A1000 também foi menor, com as quantidades de alumínio mais baixas tanto para o compósito quanto para a alumina. Estes resultados preliminares não permitem ainda estabelecer, com base na estabilidade química a alta temperatura, a melhor amostra para usinagem do ferro fundido cinzento.

6. Conclusões

Ao término deste trabalho foi possível concluir que:

1. A etapa de moagem permitiu a diminuição do tamanho de partículas e aumento da área de superfície dos materiais estudados, mantendo a diferença no tamanho e distribuição de partículas entre as aluminas comerciais estudadas.
2. A diferença de tamanho e distribuição de partículas das aluminas estudadas influenciou diretamente a densificação dos compósitos; a distribuição mais larga de partículas permitiu melhor arranjo espacial das partículas durante a compactação provocando maior densidade a verde, enquanto amostras com distribuição mais fina e menor tamanho de partículas tiveram menor temperatura de início e de máximo de taxa de retração;
3. A presença de NbC provocou pequeno aumento nas temperaturas de início e de máxima taxa de retração, dificultando a densificação da alumina e exigindo incremento na temperatura de sinterização para obtenção de materiais com alta densidade (acima de 95% da densidade teórica), sendo o efeito mais acentuado para adições de 6vol % de NbC;
4. A presença de NbC causou refinamento da microestrutura dos materiais, por efeito de ancoramento. A similaridade de tamanho de partícula da alumina A1000 e do NbC diminuiu o efeito de ancoramento, quando comparado ao efeito provocado na alumina A16. Para adições de 1,5vol % de NbC o efeito de ancoramento foi menor, provocando menos impacto na densidade dos compósitos;
5. Nas duas aluminas o uso de qualquer um dos aditivos de sinterização provoca melhora na dureza do material;
6. A utilização de 500 ppm de MgO como aditivo de sinterização do compósito apresentou eficiência no aumento de densidade para as todos os compósitos estudados;
7. As adições de 500 ppm de MgO e 6% de NbC ajudam a controlar o crescimento de grãos das duas aluminas, sendo mais eficiente para adições de 6% de NbC e MgO em amostras produzidas com alumina A1000;

8. A densidade e o tamanho de grãos influenciam o comportamento mecânico da alumina, amostras com maior densidade e microestrutura mais refinada apresentaram valores maiores de dureza e tenacidade à fratura;
9. Dos ensaios de difusão, a ausência de formação de fase entre as peças do conjunto Al_2O_3 -ferro fundido cinzento indica boa estabilidade química, porém não foi possível estabelecer relação clara entre a estabilidade observada e os parâmetros estudados neste trabalho;
10. Nas condições testadas, os compósitos estudados apresentaram características mecânicas aceitáveis, e baixa interação química, indicando provável utilização para fabricação de ferramentas;
11. As composições de aplicação mais promissora são as produzidas com alumina A16 e adição de 1,5% de NbC, com e sem MgO, pois mesmo a temperatura de sinterização não muito elevada (1600 e 1650°C) foi possível obter materiais com boa densidade, e elevados valores de dureza e tenacidade à fratura. Desempenho semelhante é atingido com a utilização de alumina A1000 no compósito com 1,5% de NbC e adição de MgO, na mesma temperatura de sinterização .

7. Referências Bibliográficas

1. OKADA, A.; "Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan", **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28 n.5, p.1097-1104, 2008.
2. DOERRE, E.; HUEBNER, H.; **Alumina. Processing, properties and applications**, 329 p., 1984.
3. PERROTA, A.J., "Recent Advances in Alumina", **Materials Science and Engineering Serving Society**, p. 40-51, 1998
4. LIANG, Y.; DUTTA, S.P.; "Application trend in advanced ceramic technologies", **Technovation**, v. 21, p. 61–65, 2001.
5. ROSSO, M.; Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, **J. Mater. Process. Technol.**, v. 175, p. 364–375, 2006.
6. SCHMIDT, S.; BEYER, S.; IMMICH, H. Ceramic Matrix Composites: A Challenge in Space-Propulsion Technology Applications, **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 2 n.2, p. 85–96, 2005.
7. <http://www.techmat.com.br/materiais.htm> acessado dia 01/12/2008;
8. ZUO, R.; RÖDEL, J.; "Temperature dependence of constitutive behaviour for solid-state sintering of alumina", **Acta Mater.**, v. 52, p. 3059-3067, 2004.
9. OLEVSKY, E.A.; TIKARE, V.; GARINO, T.; "Multi-Scale Study of Sintering: A Review", **J. Am. Ceram. Soc.**, v.89, n.6, p. 1914–1922, 2006.
10. UPADHYAYA, G.S.; "Some issues in sintering science and technology", **Mater. Chem. And Phys.**, v. 67, p. 1-5, 2001
11. WAKAI, F.; ALFINGER, F.; "Sintering through surface motion by the difference in mean curvature", **Acta Mater.**, v. 51, p. 4013-4024, 2003.
12. GERMANN, R. M., "Sintering Theory and Practice"; p. 12-20, 1996..
13. RAHAMAN, M.N.; "Sintering of Ceramics"; CRC Press, 2007.
14. <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=149> acessado dia 30/09/2008
15. WARREN; R. **Ceramic-matrix composites**, p. 35-63, 1992.
16. COBLE, R.L.; "Sintering crystalline solids I. Intermediate and final stage diffusion models", **J. Appl. Phys.**, v. 32, n. 51, p. 787-792, 1960.
17. COBLE, R.L.; "Sintering crystalline solids II. Intermediate and final stage diffusion models", **J. Appl. Phys.**, v. 32, n. 51, p. 793-799, 1960.

18. WANG, J.; LIM, S.Y.; NG, S.C. ; CHEW, C.H.; GAN, L.M.; “Dramatic effect of a small amount of MgO addition on the sintering of Al₂O₃-5% SiC nanocomposite”, **Mater. Lett.**, v. 33, p.273-277, 1997.
19. SAKAGUCHI, I.; HANEDA, H.; SRIKANTH, V.; IKEGAMI, T.; “An effect of second phase on oxygen grain boundary diffusion in MgO-doped polycrystalline alumina”; **Mat. Res. Bull.**, v. 31, n. 7, p. 837-843, 1996.
20. PARK, C.W.; YOON, D.Y.; “Effects of SiO₂, CaO, and MgO Additions on the Grain Growth of Alumina”, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n.10, p. 2605–2609, 2000.
21. SONI, K.K.; THOMPSON, A. M.; HARMER, M. P.; WILLIAMS, D. B.; CHABALA, J. M.; LEVI-SETTI, R.; “Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina”, **Appl. Phys. Lett.**, v. 66, n.21, p.2795-2797, 1995.
22. YOSHIDA, H.; HASHIMOTO, S.; YAMAMOTO, T.; “Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina”, **Acta Mater.**, v.53, p. 433-440, 2005.
23. CHINELATTO, A. S. A., “Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina”, Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
24. HILLERT, M.; SCHALIN, M.; “Modeling of solute drag in the massive phase transformation”, **Acta Mater.**, v.48, p. 461-468, 2000.
25. GRÖNHAGEN, K.; ÁGREN, J.; “Grain-boundary segregation and dynamic solute drag theory—A phase-field approach”, **Acta Mater.**, v.55, p.955-960, 2007.
26. BAE, L-J.; BAIK, S.; “Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina”, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n.4, p. 2499-2504, 1994.
27. CHO, S.-J.; LEE, Y.-C.; LEE, H.-L.; SIM, S.-M.; YANAGISAWA, M.; “Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on abnormal grain growth during sintering”, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p.2281-2288, 2003.
28. HANDWERKER, C. A.; MORRIS, P. A.; COBLE, R. L.; “Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al₂O₃”, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n.1, p. 130–136, 1989.

29. BAE, L-J.; BAIK, S.; "Abnormal grain growth of alumina", **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n.5, p. 1149-1156, 1997.
30. JUNG, J.; BAIK, S.; "Abnormal Grain Growth of Alumina: CaO Effect" **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n.4, p.644-649, 2003.
31. LOUET, N.; REVERON, H.; FANTOZZI, G.; "Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -alumina containing low amounts of SiO_2 ", **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, p.205-215, 2008.
32. BAE, L-J.; BAIK, S.; "Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina", **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n.4, p. 1065-1067, 1993.
33. NAKAGAWA, T.; SAKAGUCHI, I.; SHIBATA, N.; MATSUNAGA, K.; MIZOGUCHI, T.; YAMAMOTO, T.; HANEDA, H.; IKUHARA, Y.; "Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in α - Al_2O_3 ", **Acta Mater.**, v. 55, p. 6627–6633, 2007.
34. CHANG-PING, C.; JING-XIA, G.; HUI-ZHI, Y.; HONG-WEI, S.; XING, H.; "Effects of ternary compound additives on densification and microstructure of alumina", **Materials Science and Engineering**, v. A 477, p. 379–385, 2008.
35. WEST, G.D.; PERKINS, J.M.; LEWIS, M.H.; "The effect of rare earth dopants on grain boundary cohesion in alumina", **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p.1913-1918, 2007.
36. SHIAU, F-S.; FANG, T-T.; LEU, T-H.; "Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts" **Materials Chemistry and Physics**, v. 57, n. 1, p. 33-40, 1998.
37. LANGE, F.F.; "Densification of powder compacts: An unfinished story" **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, n.7, p.1509-1516, 2008.
38. WAKAI, F.; YOSHIDA, M.; SHINODA, Y.; AKATSU, T.; "Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes", **Acta Mater.**, v.53, p. 1361–1371, 2005.
39. CH'NG, H.N.; JINGZHE, P.; "Sintering of particles of different sizes"; **Acta Mater.**, v.55, p.813-824, 2007.

40. LIN, L.C.; MA, J.; “Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts”, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 22, p.2197-2208, 2002.
41. KOTHARI, N.C.; “Effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder”, **J. of Nuclear Mat.**, v.,17 p.43-53, 1965.
42. CHAPPEL, J.S.; RING, T.A.; BIRCHAL, J.D.; “Particle size distribution effects on sintering rates”; **J. Appl. Phys.**, v. 60, n. 1, p.383-391, 1986.
43. LI, J.; PAN, Y.; QIU, F.; HUANG, L.; GUO, J.; “Alumina ceramics fabricated from bimodal alumina with additives”; **Materials Science and Engineering**, v. A 435-436, p. 611–619, 2006.
44. CHOI, S.M.; AWAJI, H.; “Nanocomposites—a new material design concept”; **Sci. and Technol. Of Advan. Mater.**, v.6, p.2-10, 2005.
45. YEOMANS, J.A.; “Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials?”, **J. Eur. Ceram. Soc**, v. 28, n.7, p.1543-1550 , 2008.
46. NIIHARA, K.; “New Design of Structural Ceramic-Ceramics Nanocomposites”, **J. Cerm. Soc. Jpn.**, v. 99, p. 974-976, 1991
47. STEARNS, L.C.; HARMER, M.P.; “Particle-Inhibited Grain Growth in Al₂O₃-SiC: I, Experimental Results”, **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 79 n. 12, p. 3013 – 3019, 1996.
48. DENG, Z-Y.; SHI, J-L.; ZHANG, Y-F.; JIANG, D-Y. GUO, J-K.; “Pinning Effect of SiC Particles on Mechanical Properties of Al₂O₃-SiC Ceramic Matrix Composites” **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 5, p.501-508, 1998
49. HILLERT, M., “Inhibition of grain growth by second-phase particles”, **Acta Metall.**, 1988, v. 36 n.12, p.3177-3181, 1988
50. PASOTTI, R.M.R.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C.; “Sintering of alumina-niobium carbide composite”; **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v.16 n.4-6, p.423-427, 1998.
51. ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, , A.E.; CAIRO, C.A.A. BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. “Sintering behaviour of alumina-niobium carbide composites”, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p.1765-1769, 2000
52. SCHMID, H.K.; ASLAN, M.; ASSMANN, S. NAB, R.; SCHMIDT, H.; “Microstructural Characterization of Al₂O₃-SiC nanocomposite”; **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 1, p.39-49, 1998

53. 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.
54. ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A.E.; VIEIRA, F.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; "Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina-niobium carbide composites", **Ceram. Int.**, v. 27, p. 225-230, 2001.
55. PALLONE, E.M.J.A.; TROMBINI, V.; BOTTA F, W.J.; TOMASI, R.; "Synthesis of Al_2O_3 -NbC by reactive milling and production of nanocomposites" **J. Mater. Process. Technol.**, v. 143-144, p. 185-190, 2003.
56. SILVA, J.R.B.; ACCHAR, W.; COSTA, J.A.P.; LOSCH, W.H.; "Study of the Surface Composition on Alumina-NbC Composites", **Phys. Stat. Sol.**, v.187, n.1, p.113-118, 2001.
57. 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.
58. ACCHAR, W.; SEGADÃES, A.M.; "Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide"; **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v. 22, p. 17-20, 2004.
59. SCHMIDT, S.; BEYER, S.; IMMICH, H. "Ceramic Matrix Composites: A Challenge in Space-Propulsion Technology Applications", **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 2 n.2, p. 85-96, 2005.
60. RICHESON, D.W.; "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", Taylor and Francis, 3rd edition, p-211-242, 2006
61. CURTIN, W.A.; "Theory of Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites"; **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 74 n. 11, p. 2837 – 2845, 1991.
62. KIM, H.; KIM, T.; "Measurement of hardness on traditional ceramics"; **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 22, p.1437-1445, 2002.
63. ULLNER, C.; GERMAK, A.; DOUSSAL, H.L.; MORRELL, R.; REICH, T.; VANDERMEULEN, W.; "Hardness testing on advanced technical ceramic"; **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p.439-451, 2001.

64. A. RITTIDECH, A.; PORTIA, L.; BONGKARN, T.; "The relationship between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 – MgO ceramics"; **Mat. Sci. Eng**, v. A438-440, p.395-398, 2006.
65. TANI, T.; Miyamoto, Y.; Koizumi, M.; "Grain Size Dependences of Vickers Microhardness and Fracture Toughness in Al_2O_3 and Y_2O_3 Ceramics"; **Ceram. Inter.**, v. 12, p.33-37, 1986.
66. IKUHARA, Y.; YOSHIDA, H.; SAKUMA, T.; "Impurity effects on grain boundary strength in structural ceramics", **Materials Science and Engineering**, v. A319–321, p. 24–30, 2001.
67. MEDVEDOVSKI, E.; Wear-resistant engineering ceramics, **Wear**, v.249, p.821-828, 2001.
68. <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Fracture-mechanics> acessado em 25/10/2008.
69. GOGOTSKI, G.A.; "Fracture Toughness of ceramics and ceramic composites" **Ceram. Inter.**, v. 29, p.777-784, 2003.
70. COOK, R.F.; PHARR, G.M.; "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses And Ceramics", **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 73 n.4, p. 787 – 817, 1990.
71. 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.
72. QUINN, J.B.; QUINN, G.D.; "Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach", *Journal of materials Science*, 1997; 32: 4331-4346
73. CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G.R.; LAWN, B.; MARSHALL, D.B.; "A critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II Strength Method"; **J. Am. Ceram. Soc.** V.64, n. 9, p. 539-543, 1981.
74. NIIHARA, K; Morena, R; Hasselman, DPH;" Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios"; **J. of Mater. Sci. Lett.** v.1, p.13-16, 1983.
75. NIIHARA, K; "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics", **J. of Mater. Sci. Lett.** v.2, p.221 -223, 1983.

76. LIANG, KM; ORANGE, G; FANTOZZI, G; "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials", **J. of Mater. Sci.**, v. 25, p. 207-214, 1990,
77. QUINN, G.D.; BRADT, R.C.; "On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test"; **J. Am. Ceram. Soc.** V.90, n. 3, p.673-680, 2007.
78. GATTO, A. "Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with vickers indenter on ceramic matrix composite tools", **J. Mater. Process. Technol.**, v. 174, p. 67-73, 2006
79. LIKE, Q.; XIKU, L.; YANG, P.; WEIMIN, M.; GUANMING, Q.; YANBIN, S.; "Types, Performance and Application of Al₂O₃ System Ceramic Cutting Tool"; **Journal of Rare Earths**, V.25, n.2, p.322-326, 2007.
80. ASM Specialty Handbook – **Tool Materials**, ed. Davis, J. R.; p.; 1995
81. LI, X. S.; LOW, I-M; "Ceramic Cutting Tools – An Introduction."; **Key Engineering Materials**, v.96, p.1-18; 1994;
82. KUMAR, A.S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T.; Development of Alumina–Ceria Ceramic Composite Cutting Tool, **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v. 22, p. 17-20, 2004;
83. http://cimm.com.br/cimm/geral/jsps/frame_univers.jsp?pagina=http://construtor.cimm.com.br/cgi-win/construt.cgi?configuradorresultado&id=920&construt=truewww.cimm.com.br ;
84. KO, Y.M.; KWON, W.T.; KIM, Y. W.; "Development of Al₂O₃–SiC composite tool for machining application", **Ceram. Int.**, v. 30, p.2081-2086, 2004
85. BITTERLICH, B.; BITSCH, S.; FRIEDERICH, K.; SiAlON based ceramic cutting tools, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28 n.5, p.989-994, 2008;
86. http://www.ngkntk.com.br/f_corte/default.html;
87. JUNG, C.-H.; LEE, S.-J.; "Machining of hot pressed alumina–boron carbide", **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.** v. 23, p. 171-173, 2005
88. KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T.; "Machinability of Hardened Steel Using Alumina Based Ceramic Cutting Tools"; **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.** v. 21, n. 3-4; p. 109-117, 2003;
89. VORONTSEV, A. L.; SULTAN-ZADE, N. M.; ALBAGACHIEV, A. YU."Development of a New Theory of Cutting", **Russ. Eng. Res.**, vol. 28 n. 1; p. 48-59; 2008.

90. BARRY, J.; BYRNE, G.; “Cutting tool wear in the machining of hardened steels Part I: alumina/TiC cutting tool wear”, **Wear**, v. 247, p.139-151, 2001.
91. KUMAR, A. S., DURAI, A. R., SORNAKUMAR, T. ; “Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels”; **Tribology Int.**, v. 39, p. 191-197, 2006.
92. CAMUŞCU, N. “Effect of cutting speed on the performance of Al₂O₃ based ceramic tools in turning nodular cast iron”, **Materials and Design** v. 27, p. 997–1006, 2006;
93. SBAIZERO, O.; RAJ, R.; “System-level Optimization and Design of the High Speed Machining Process Using Ceramic Cutting Tools”; **Materials and Design** v. 21, n.3, p.175–189, 2000;
94. XAVIER, F.A.; SCHRAMM, B.; “Materiais Cerâmicos de Corte”; **Revista Máquinas e Metais**; n°493, p. 32-49; 2007.
95. KALIN, M.; VIŽINTIN, J.; Vleugels, J.; Van Der Biest, J.; “Chemical reactivity of silicon nitride with steel and oxidised steel between 500 and 1200°C”; **Mater. Sci. Eng**, v. A281, p.28-36, 2000.

TRABALHOS FUTUROS

- Produção de ferramentas de corte com os compósitos mais promissores obtidos neste trabalho;
- Estudo de tribológico dos diferentes compósitos;
- Teste de usinagem das ferramentas de corte cerâmica em diferentes materiais, como ferro fundido cinzento, ferro fundido nodular e ligas de Níquel;
- Verificação dos tipos e mecanismos de desgaste na ferramenta de corte após usinagem;
- Estabelecimento dos melhores parâmetros de usinagem, para cada liga testada com as ferramentas produzidas no IPEN;