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

**Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC, para
aplicação em ferramentas de corte**

Karolina Pereira dos Santos Tonello

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. José Carlos Bressiani

Versão corrigida
Versão original disponível no IPEN

São Paulo
2013

Dedico esta tese à minha mãe, à minha família e
a todos aqueles que acreditaram em mim.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê”.
(Arthur Schopenhauer)

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa e CAPES e FAPESP pelo incentivo financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Programa de Pós-Graduação pela infraestrutura e suporte necessários para a minha formação acadêmica.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela orientação e importantes discussões e conselhos necessários para o desenvolvimento deste estudo.

À Dra. Ana Helena Bressiani pela oportunidade, pela motivação e pelo bom exemplo dado em todos os anos de trabalho.

Aos colegas e amigos do CCTM-IPEN, companheiros de discussões e conversas, e acima de tudo grande amigos: Carola, Tamiye, Rodrigo, Márcio, Roberta, Juliana, agradeço pela amizade e pelo apoio. Ao Pedro por todo o conhecimento prático ensinado ao longo destes anos. Um agradecimento especial à Vânia, que foi sempre muito prestativa e muito querida, por todo o seu suporte e amizade.

Ao pessoal do laboratório de Microscopia: Glauson, Celso, Nildemar, Flávia e Larissa por ceder seu tempo e conhecimento para a realização deste trabalho. Agradeço também ao pessoal do laboratório de caracterização por raios X: Renê e Nelson. E a todos os membros do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN pela ajuda, pelo apoio e por todos estes anos de agradável convivência.

Aos membros do laboratório Usicon pela possibilidade de realização dos testes de usinagem. Agradeço ao Dr. Lourival Boehs e ao Fernando Souza por cederem seu conhecimento e paciência para realização dos testes e ao Xavier pelas preciosas discussões sobre o trabalho acadêmico.

À minha mãe Aparecida que me forneceu a base fundamental para atingir os meus objetivos. À minha família que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis desta jornada. Ao meu marido Jacopo por todo o seu amor e carinho que são para mim uma força motriz para que eu continue melhorando.

A todas as pessoas que me ajudaram e que por alguma falha de memória não agradei neste texto, muito obrigada.

Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC para aplicação em ferramentas de corte

Resumo

No presente trabalho foram desenvolvidos compósitos à base de alumina, com adição de carbeto de metais de transição, NbC, TaC e TiC, como reforço. Os carbeto, na forma de partículas, foram adicionados em 1,5% em volume à matriz de alumina durante a moagem em attritor. O processamento foi realizado por moagem em attritor, secagem em rotoevaporadora e desaglomeração em peneira. A dinâmica de oxidação dos carbeto e das composições dos compósitos foi estudada para a definição de parâmetros de sinterização e processamento dos compósitos. A cinética de sinterização foi estudada por dilatometria, com taxa de 10°C/min. até 1600°C em atmosfera de ar sintético, e até 1800°C, em atmosfera de argônio, com esta etapa foi possível verificar que o NbC e o TiC dificultaram a sinterização da alumina e que o TaC auxiliou nos processos de retração. Nas amostras que foram sinterizadas em dilatômetro ao ar foram detectadas fases resultantes de fusão congruente nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$, foram também observadas evidências de formação de líquido no compósito com adição de TaC. Com base nesses resultados foram estudadas duas técnicas de produção das ferramentas de corte: prensagem uniaxial seguida de sinterização sem pressão e sinterização por prensagem a quente. Todas as amostras foram caracterizadas microestruturalmente e quanto às propriedades mecânicas, tendo-se determinado que as amostras produzidas por prensagem a quente possuem microestrutura mais controlada e propriedades mecânicas superiores às produzidas por sinterização sem pressão. Pelos processos estudados foi observado que os carbeto influenciam diferentemente a sinterização da alumina. De maneira geral a presença destas fases nos contornos de grãos promove alterações na microestrutura modificando o tamanho de grãos da alumina. Foi proposta a hipótese de que esse comportamento é afetado pela formação de uma camada superficial resultante da oxidação dos reforços, com isto, de acordo com os diagramas de fase é possível a formação de soluções sólidas entre alumina e Ta_2O_5 e Nb_2O_5 além da formação de fase líquida, estes mecanismos alterariam a mobilidade dos contornos de grão da alumina. Para o processamento das ferramentas de corte foi utilizada prensagem a quente, escolhido pelo critério da microestrutura e propriedades mecânicas. Os testes de usinagem foram realizados com ferramentas de corte de geometria quadrada, em peças de ferro fundido cinzento e vermicular. O tempo de vida útil da ferramenta produzida com o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$ foi 13% superior quando comparado à uma ferramenta cerâmica comercial no teste de usinagem de ferro fundido cinzento.

Alumina composites with additions of NbC, TaC and TiC for application in cutting tools

Abstract

In the present work alumina based composites with addition of transition metal carbides, NbC, TaC and TiC as reinforcement phase were developed. The carbides, in particulate form, were added in 1.5vol.% on the alumina matrix during attritor milling. The processing was conducted by attritor milling, drying in a rotoevaporator and deagglomeration in sieve. The oxidation dynamics of carbides and composites were studied in order to define the sintering and processing parameter of composites. The sintering kinetics was studied by dilatometry at 10° C/min. up to 1600 ° C in synthetic air atmosphere and up to 1800°C in argon, with this step it was possible to verify that the NbC and TiC hindered the sintering of alumina and the TaC helped in the retraction process. In the sintered by dilatometer in air phases resultant from congruent melting on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$ composites were detected in the composite with TaC addition was also observed evidence of liquid phase. In the samples sintered in dilatometer in air were detected solid solutions on composites CN and CTa and evidence of liquid formation in the composite with TaC addition. Based on these results two techniques were studied in order to produce cutting tools: uniaxial pressing, followed by pressureless sintering and hot pressing. All samples were characterized by microstructure and mechanical properties, and it was shown that samples produced by hot pressing have more controlled microstructure and mechanical properties superior to those produced by pressureless sintering. With the studied processes it was observed that the carbides influence differently alumina sintering. Generally the presence of these phases at the grain boundary causes changes in the microstructure modifying alumina grain size alumina. The proposed hypothesis is that this behavior would be affected by the formation of a surface layer resulting from oxidation of reinforcements with that, according to the phase diagrams, it is possible to find solid solutions between alumina and Ta_2O_5 and Nb_2O_5 and possible formation of liquid phase, which alter the mobility of the grain boundary of alumina. Hot pressing was used for the processing of cutting tools, chosen due to the microstructure and mechanical properties. The machining tests were performed with square geometry cutting tools, in samples of gray cast iron and compacted graphite iron. The tool life of cutting tool produced with Al_2O_3 / NbC composite was 13% higher when compared to a commercial ceramic cutting tool on machining of gray cast iron.

Sumário

1	Introdução.....	2
2	Revisão Bibliográfica.....	6
2.1	Ferramentas de corte.....	6
2.2	Ferramentas Cerâmicas.....	8
2.3	Desgaste das Ferramentas Cerâmicas.....	12
2.3.1	Adesão.....	14
2.3.2	Abrasão.....	15
2.3.3	Difusão.....	16
2.3.4	Oxidação.....	17
2.3.5	Lascamento.....	18
2.3.6	Deformação Plástica.....	18
2.4	Formas de desgaste.....	19
2.5	Produção de ferramentas à base de alumina.....	19
2.5.1	Alumina.....	20
2.5.2	Compósitos Cerâmicos.....	21
2.5.3	Carbetos de metais de transição.....	23
2.6	Sinterização.....	25
2.6.1	Efeito de aditivos e impurezas.....	29
2.6.2	Sinterização com aplicação de pressão externa.....	30
3	Objetivos.....	32
4	Materiais e Métodos.....	34
4.1	Materiais.....	35
4.2	Processamento dos materiais.....	36
4.2.1	Produção dos compósitos.....	36
4.2.2	Preparação dos corpos de prova.....	37
4.2.3	Dilatometria.....	38
4.2.4	Sinterização Sem Pressão.....	40
4.2.5	Prensagem a quente.....	40

4.3	Técnicas de Caracterização	41
4.3.1	Caracterização dos materiais particulados.....	41
4.3.2	Difração de raios X	42
4.3.3	Termogravimetria.....	42
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.3.5	Caracterização das amostras sinterizadas	43
4.3.6	Determinação do tamanho médio de grãos.....	45
4.3.7	Dureza	47
4.3.8	Tenacidade à Fratura pelo Método de Impressão Vickers	48
4.3.9	Análise estatística dos dados	49
4.4	Produção das ferramentas de corte	49
4.5	Ensaio de Usinagem.....	50
5	Resultados e Discussão	54
5.1	Caracterização das matérias primas.....	54
5.1.1	Caracterização da alumina.....	54
5.1.2	Caracterização dos carbetos.....	56
5.2	Caracterização das misturas de pós	61
5.3	Dilatometria.....	66
5.4	Testes de sinterização	76
5.4.1	Sinterização sem pressão.....	76
5.4.2	Prensagem a quente.....	81
5.4.3	Dureza e tenacidade à fratura	86
5.5	Testes de Usinagem	89
5.5.1	Usinagem com alta velocidade de corte em ferro fundido cinzento – Condição 1 89	
5.5.2	Usinagem de ferro fundido vermicular	91
6	Conclusões.....	94
7	Publicações.....	96
8	Sugestões para trabalhos futuros	98
9	Referências Bibliográficas.....	99

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Comparativo das propriedades dos principais materiais de ferramentas de corte</i> <i>[15]</i>	7
<i>Figura 2.2: Ferramentas de corte desenvolvidas por Jianxin et.al, a) $Al_2O_3/(W, Ti)C$, b) e c)</i> <i>Al_2O_3/TiC com camadas externas de $Al_2O_3/(W, Ti)C$, d) camadas intercaladas de $Al_2O_3/(W,$</i> <i>$Ti)C$ e Al_2O_3/TiC.</i>	12
<i>Figura 2.3: Representação esquemática do carregamento mecânico, térmico e químico da</i> <i>ferramenta durante torneamento</i> ^[31]	13
<i>Figura 2.4: Esquema simplificado do mecanismo de adesão e exemplo de material aderido à</i> <i>superfície da ferramenta</i> ^[33]	14
<i>Figura 2.5: Esquema simplificado do mecanismo de abrasão e efeito na superfície da</i> <i>ferramenta</i> ^[37]	15
<i>Figura 2.6: Esquema simplificado do mecanismo de difusão</i>	17
<i>Figura 2.7: Esquema simplificado do padrão de trincas na microestrutura da cerâmica e</i> <i>exemplo da forma como pode ocorrer o lascamento</i> ^[33]	18
<i>Figura 2.8: Superfícies típicas de desgaste em uma ferramenta de corte</i> ^[31]	19
<i>Figura 2.9: Classificação de compósitos de matriz cerâmica</i>	22
<i>Figura 2.10: Estrutura cristalina do tipo NaCl, dos monocarbeto de metais de transição MC</i> <i>(M = V, Ti, Nb, Ta, Hf e Zr)</i> ^[1]	24
<i>Figura 2.11: Evolução microestrutural das cerâmicas durante a sinterização no estado sólido</i> <i>[92]</i>	27
<i>Figura 2.12: Mecanismos de sinterização por prensagem a quente. 1) rearranjo; 2)</i> <i>Escorregamento entre contornos; 3) Fluxo viscoso; 4) Difusão pela rede; 5) Difusão pelo</i> <i>contorno; 6) Deformação Plástica</i> ^[88]	31
<i>Figura 4.1: Corpos de prova: (a) para dilatométrica, (b) para os testes de sinterização sem</i> <i>pressão</i>	38
<i>Figura 4.2: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do compósito CTi,</i> <i>prensado a quente, obtido após corte, polimento e ataque térmico a 1400°C</i>	46
<i>Figura 4.3: Exemplo do processamento de imagem para medição de tamanho médio de grãos</i> <i>e razão de aspecto da amostra do compósito CTi obtido por prensagem a quente: a) com a</i>	

<i>aplicação de filtros do software analisador de imagens; b) com o uso de malha nos contornos de grãos</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.4: Formação de trincas ao redor de uma indentação Vickers.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.5: Ferramentas de corte produzidas com o compósito Al_2O_3/NbC.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.6: Geometria da peça usinada</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.7: Esquema simplificado do processo de torneamento</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.8: Representação da ferramenta de corte onde: a) Superfícies de ferramentas de corte, (b) Esquema para medição do desgaste de flanco [baseado em ¹¹³].....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 5.1: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina: a) como recebido, b) após moagem em attritor.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.2: Curva normal de distribuição de tamanho de partículas das matérias primas, obtida pelo método de espalhamento de laser.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.3: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura dos pós de partida (a) NbC, (b) TaC, (c) TiC.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 5.4: Curvas de termogravimetria (preto) e sua derivada DTG (vermelho) realizadas a 10°C/min. em atmosfera dinâmica de O_2 de amostra de material particulado sendo: (a) NbC, (b) TaC, (c) TiC.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5.5: Difração de raios X dos carbetos antes e após termogravimetria a 1200°C</i>	<i>60</i>
<i>Figura 5.6: Distribuição de tamanhos de partículas dos compósitos e da alumina, obtida pelo método de espalhamento de laser.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 5.7: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura dos pós de compósitos (a) C, (b) CN, (c) CTa, (d) CTi.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5.8: Curva TG (preto) e sua derivada DTG (vermelho) obtidas a 10°C/min. e sob atmosfera dinâmica de O_2 de amostra particulada de (a) C, (b) CN, (c) CTa, (d) CTi.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.9: Difração de raios X dos compósitos após termogravimetria a 1200°C.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.10: Variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.11: Taxa de variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da amostra de alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.12: Taxa de variação dimensional em função da densidade dos compósitos e da amostra de alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio.....</i>	<i>68</i>

<i>Figura 5.13: Difração de raios X dos compósitos após sinterização em atmosfera de argônio</i>	69
<i>Figura 5.14: Variação dimensional em função da temperatura dos compósitos sinterizados a 1600°C em atmosfera de ar sintético</i>	70
<i>Figura 5.15: Taxa de variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da alumina sinterizados a 1600°C em atmosfera de ar sintético</i>	71
<i>Figura 5.16: Difração de raios X dos compósitos após sinterização ao ar</i>	72
<i>Figura 5.17: Representação esquemática das fases $Al_2O_3 - Ta_2O_5$</i>	73
<i>Figura 5.18: Micrografias da superfície após polimento da amostra CTa sinterizada ao ar</i>	74
<i>Figura 5.19: Diagrama de fases $Al_2O_3 - Nb_2O_5$</i>	75
<i>Figura 5.20: Diagrama de fases $Al_2O_3 - TiO_2$</i>	75
<i>Figura 5.21: Superfície de fratura das amostras obtidas por sinterização sem pressão: a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi</i>	78
<i>Figura 5.22: Micrografias da superfície após ataque térmico das amostras processadas por Sinterização sem pressão a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi</i>	79
<i>Figura 5.23: Gráfico com a frequência cumulativa do tamanho médio de grãos das amostras processadas por Sinterização sem pressão</i>	80
<i>Figura 5.24: Superfície das amostras polidas e sem ataque térmico obtidas por prensagem a quente a) CN, b) CTa</i>	82
<i>Figura 5.25: Superfície de fratura das amostras obtidas por sinterização sem pressão a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi e por prensagem a quente, e) C, f) CN, g) CTa e h) CTi</i>	83
<i>Figura 5.26: Micrografias após ataque térmico das amostras prensadas a quente a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi</i>	84
<i>Figura 5.27: Gráfico com a frequência cumulativa do tamanho médio de grãos das amostras prensadas a quente</i>	85
<i>Figura 5.28: Resultados do ensaio de usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min.</i>	89
<i>Figura 5.29: Superfície da ferramenta de Al_2O_3+NbC após usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min. (a) Flanco, (b) Superfície de saída</i>	90
<i>Figura 5.30: Superfície da ferramenta de comercial de Si_3N_4 após usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min. (a) Flanco, (b) Superfície de saída</i>	91

<i>Figura 5.31: Resultados do ensaio de usinagem de ferro fundido vermicular com $V_c=200$ m/min.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 5.32: Superfícies das ferramentas após ensaio de usinagem de ferro fundido vermicular com $V_c=200$ m/min., flanco e Superfície de saída, respectivamente, das ferramentas: (a), (b) Al_2O_3+NbC, (c), (d) Si_3N_4 comercial, (e), (f) Metal duro comercial</i>	<i>93</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 Propriedades mecânicas mínimas estimadas para ferramentas de corte na usinagem de materiais a base de ferro com dureza entre 45-65 HRC [10].....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2.2: Tipos e aplicações das principais ferramentas de corte à base de alumina disponíveis atualmente no mercado [12-17,19]</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2.3: Propriedades mecânicas e tempo de vida útil de ferramentas de corte em testes de usinagem de diferentes materiais.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.4: Propriedades da Alumina e de Carbetos [86,87]</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4.1: Composição química da alumina CT3000 SG, fornecida pelo fabricante.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.2: Composição química dos carbetos, fornecida pelo fabricante.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.3: Códigos e composições dos materiais estudados.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 4.4: Condições de corte utilizadas nos ensaios.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 5.1: Tamanho de partículas dos pós de alumina como recebido e após moagem em attritor.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5.2: Área de superfície específica e diâmetro esférico equivalente calculado pelos valores obtidos após ensaio de BET</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 5.3: Densidade aparente dos compósitos após sinterização sem pressão, medida pelo método de Arquimedes</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.4: Razão de aspecto das amostras Sinterização sem pressão.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 5.5: Densidade aparente dos compósitos após prensagem a quente, medida pelo método de Arquimedes</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 5.6: Razão de aspecto das amostras prensadas a quente.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 5.7: Propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por sinterização sem pressão</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 5.8 Propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por prensagem a quente</i>	<i>87</i>

Neste capítulo é apresentado o tema de estudo, a importância do desenvolvimento de materiais cerâmicos no mercado de ferramentas de corte e a contextualização desta pesquisa.

1 Introdução

Ultrapassar os limites tecnológicos atuais é um desafio multidisciplinar que exige o desenvolvimento de diversas áreas da ciência e da engenharia. A ciência de materiais é uma das áreas mais importantes para o fornecimento de instrumentos que permitam grandes avanços tecnológicos. O desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas superiores, permitiram a produção de computadores ultravelozes e veículos de alto rendimento. Com a crescente demanda por materiais de alto desempenho, muitas vezes a tecnologia atual é insuficiente para suprir a produção de peças com novos materiais, além disso, no atual panorama, há a necessidade de que os métodos de produção sejam mais limpos e eficientes. Seguindo estas tendências os processos de produção, como a usinagem, devem proporcionar simultaneamente alto rendimento e redução de resíduos na fabricação de peças produzidas com materiais de difícil usinagem. Entre as diversas alternativas estudadas para atingir esses objetivos estão: utilização de corte em alta velocidade (HSM- *high speed machining*) e usinagem a seco, que garantem, respectivamente, aumento da produção e diminuição dos resíduos líquidos gerados durante o corte. Nestes casos também é necessário o desenvolvimento de materiais para ferramentas de corte, por se tratar de um processo no qual os materiais estão susceptíveis a altas temperaturas e tensões, em condições mais severas do que a maior parte das aplicações em engenharia. Uma das propriedades mais importantes para uma ferramenta de corte eficiente é a dureza elevada em altas temperaturas, uma vez que estas podem atingir até 1000°C durante o corte. Desta forma as cerâmicas estruturais, tais como, a alumina e o nitreto de silício, são particularmente adequadas para este propósito. ^[1]

O mercado das cerâmicas avançadas tem passado por um crescimento econômico significativo, a perspectiva de crescimento prevê gastos de 18 bilhões de dólares no mercado de cerâmicas apenas nos EUA, desta parcela dois bilhões são destinados às cerâmicas de aplicação industrial, nos quais estão inseridas as cerâmicas monolíticas e os compósitos estruturais ^[2]. Normalmente definidas como materiais inorgânicos não metálicos, as cerâmicas têm sido aplicadas como ferramentas de corte desde o início do século XX. As cerâmicas estruturais apresentam uma grande vantagem em relação aos outros materiais, devido à sua alta dureza, boa estabilidade química, alta refratariedade e principalmente pela alta resistência ao desgaste. Desta forma, os insertos cerâmicos têm menor desgaste em altas temperaturas de

trabalho quando comparados aos insertos metálicos sem recobrimento. As cerâmicas, tanto a alumina quanto o nitreto de silício, representam cerca de 5% do mercado global de ferramentas de corte, aproximadamente 150 a 200 milhões de dólares ^[3]. Nas últimas décadas houve uma expansão na aplicação de alumina como ferramenta de corte, principalmente no torneamento de ferro fundido, superligas à base de níquel e no acabamento final de aços endurecidos. As novas regulamentações ambientais referentes ao descarte de fluido de corte tem elevado a perspectiva de crescimento de mercado das cerâmicas, em especial da alumina, uma vez que estas são particularmente adequadas ao corte a seco ^[45].

O aumento da confiabilidade durante a usinagem é uma das maiores preocupações para a expansão do mercado das cerâmicas. Sendo a abordagem mais tradicional a melhora da tenacidade à fratura por meio de modificações microestruturais. A forma mais utilizada para isto é o estudo de compósitos com reforço na forma de particulado, principalmente devido à facilidade das técnicas de processamento e de controle microestrutural. Materiais compósitos são aqueles que apresentam dois, ou mais, componentes ou fases com propriedades físicas e químicas distintas, resultado da mistura de uma fase de reforço, que pode ser contínua ou descontínua, ao longo de uma matriz, visando a obtenção de propriedades superiores à das fases separadamente ^[6,7]. No caso dos compósitos de matriz cerâmica a principal vantagem é o aumento da tenacidade à fratura e consequentemente maior confiabilidade quando comparados às cerâmicas monolíticas. A inserção de pequenas quantidades de reforço na matriz de alumina policristalina permite que as inclusões presas entre grãos de alumina aumentem a resistência quando comparados às cerâmicas sem reforço ^[7].

Entre as várias combinações possíveis, a associação de alumina e reforço particulado de carbetos de metal de transição é uma das mais promissoras em termos de cerâmicas estruturais. Estes reforços são materiais formados da combinação de carbono com metais de transição dos grupos IV, V e VI, em uma estrutura cristalina do tipo NaCl ^[8] e são adicionados à matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade e a vida útil das peças fabricadas. Nas ferramentas comercialmente disponíveis o principal reforço da alumina são carbetos e carbonitretos de Ti, com composição variando de 5 a 30 % em volume de adição ^[1]. As boas propriedades alcançadas para estas ferramentas tem como contrapartida o fato de que a presença de carbetos torna o compósito susceptível à oxidação quando as ferramentas são utilizadas em atmosfera oxidante e altas temperaturas, típicas de processos de usinagem. Além

disso, elevados percentuais de reforço comprometem o grau de continuidade da matriz e tornam os processos de produção mais caros e complexos ^[9].

Diante deste panorama, a originalidade deste trabalho está no desenvolvimento de compósitos à base de alumina contendo carbetos de metais de transição, Nb, Ta e Ti, em quantidade inferior às utilizadas comercialmente, 1,5vol.%. A quantidade de aditivo foi escolhida baseada em trabalhos anteriores de maneira que possibilite o estudo mais detalhado dos efeitos microestruturais dos aditivos sobre a matriz, visando principalmente a melhora nas propriedades mecânicas de modo que sejam obtidos materiais adequados para a fabricação de ferramentas de corte. Os principais motivos para a utilização destes carbetos como constituintes dos compósitos são as suas boas propriedades, como: elevada resistência mecânica, dureza e alto ponto de fusão ^[8]. Estas propriedades, quando existentes na fase de reforço podem aumentar a resistência mecânica da alumina. Nos casos específicos do Nb e do Ta, a outra motivação é a disponibilidade primária desses materiais em solo nacional, sendo o Brasil um dos principais fornecedores mundiais destas matérias primas para a indústria.

Este tema faz parte da linha de pesquisa de cerâmicas de alto desempenho, realizado no Laboratório de Cerâmicas Estruturais do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, que tem por objetivo o desenvolvimento de materiais compósitos a partir de cerâmicas como alumina, nitreto de silício, carbetos de silício e zircônia para utilização como material de ferramentas de corte. O destaque do presente trabalho de doutorado ocorre pela utilização de pequenas quantidades de reforços de carbetos de metais de transição, determinado em 1,5vol.% , utilizados considerando-se as modificações microestruturais obtidas pela presença de aditivos na região de contorno de grãos, visando a obtenção de compósitos cerâmicos com propriedades mecânicas elevadas, tornando-os possíveis materiais de ferramenta de corte.

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica na qual são abordados os seguintes tópicos relacionados à alumina: Breve revisão dos materiais cerâmicos para ferramentas de corte e principais composições disponíveis no mercado; Novos desenvolvimentos na área de ferramentas de corte; Principais mecanismos de desgaste de ferramenta; Desenvolvimento de compósitos cerâmicos; Sinterização de compósitos, revisão sobre sinterização no estado sólido com e sem aplicação de pressão externa;

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Ferramentas de corte

O processo de usinagem de metais é uma das mais importantes atividades da indústria. Usinagem é o termo designado para descrever todos os processos de fabricação no qual ocorra remoção de material na forma de cavaco, resultado do movimento relativo entre a ferramenta de corte e a peça. A usinagem compreende operações como: torneamento, fresamento e furação, por exemplo. No torneamento a peça executa o movimento rotação, enquanto a ferramenta executa movimento translação, este processo é geralmente utilizado na fabricação de peças simétricas de revolução e tem sido amplamente empregado há centenas de anos, na fabricação de peças de madeira, cerâmica e metais ^[1]. Com o aumento da complexidade das peças e dos seus materiais, as operações de fabricação por usinagem passaram a ter exigências cada vez maiores em termos de máquinas e ferramentas. E para cada processo usinagem são necessárias ferramentas com características distintas, Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas mínimas estimadas para ferramentas de corte na usinagem de materiais a base de ferro com dureza entre 45-65 HRC ^[10]

Ferramenta	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m^{-1/2})	Resistência a flexão (GPa)
Torneamento	>14,5	>4	>1
Furação	>14,5	>8	>1,5
Abertura de roscas	>14,5	>15	>1,5

De maneira geral os materiais utilizados em ferramentas de corte devem satisfazer um conjunto de requisitos mais rigoroso do que a maior parte dos materiais de engenharia, no qual devem ser consideradas não apenas as propriedades mecânicas à temperatura ambiente, mas também o comportamento dos materiais a temperaturas elevadas. Algumas propriedades podem ser listadas como de grande importância para que uma ferramenta de corte possa ser eficiente, tais como elevada dureza a quente, alta tenacidade à fratura, resistência à

compressão, resistência ao desgaste, resistência à oxidação e estabilidade química a altas temperaturas. [11, 12, 13, 14] Apesar da necessidade destas características não há um único material que combine simultaneamente todas as propriedades, principalmente elevada dureza e alta tenacidade, pois em boa parte dos materiais estas propriedades são mutuamente exclusivas [6], desta forma a seleção da ferramenta de corte deve ser feita considerando o processo, o acabamento necessário na peça e o material usinado. Atualmente existe uma vasta gama de ferramentas de corte disponíveis no mercado, com diferentes propriedades, dimensões e geometrias, tipos de material, com ou sem recobrimento. Entre as opções de materiais comercialmente disponíveis para ferramentas as mais comuns são: aço ferramenta, aço rápido, metal duro, cerâmicas, nitreto de boro cúbico cristalino e diamante, Figura 2.1. [11, 15]

Figura 2.1: Comparativo das propriedades dos principais materiais de ferramentas de corte [15]

Neste gráfico verifica-se a relação entre propriedades como a tenacidade à fratura, resistência ao desgaste e propriedades mecânicas a altas temperaturas, com os parâmetros de torneamento como avanço e velocidade de corte. Assim, as diferenças entre os materiais e os parâmetros de corte ficam evidenciadas, existindo também uma indicação para a utilização das ferramentas cerâmicas em altas velocidades de corte.

2.2 Ferramentas Cerâmicas

A fabricação de ferramentas de corte com materiais cerâmicos foi concebida na Alemanha no início do século XX, mas apenas a partir da década de 50 foi possível a utilização comercial em larga escala ^[13, 16]. O seu uso tem tido crescimento contínuo não apenas pelo advento de novas tecnologias, que permitem a produção de materiais de alto desempenho, mas também porque junto a este avanço houve a melhora na tecnologia de máquinas ferramenta, que permitiu aumento da velocidade de corte e a redução nas vibrações nas máquinas durante o processo de usinagem ^[10, 13]. As ferramentas cerâmicas comerciais são divididas em duas classes principais, as ferramentas óxidas, principalmente à base de Al_2O_3 e ferramentas não óxidas, no qual são inseridos os nitretos, sendo o mais comum ferramentas a base de Si_3N_4 .

Entre os materiais cerâmicos que podem ser utilizados em aplicações como materiais estruturais e de alta resistência ao desgaste, destacam-se as cerâmicas à base de alumina, pois devido às suas excelentes propriedades a alumina é um dos materiais cerâmicos de maior interesse científico e tecnológico. Desde a sua descoberta no século XVIII, até os dias atuais, o interesse em seu estudo e aplicação tem sido contínuo. ^[13, 17, 18]

Nas ferramentas de alumina há a separação entre os tipos de ferramentas e a aplicação mais adequada para usinagem. O constante estudo de composição, processamento e recobrimento ampliou o mercado das ferramentas cerâmicas, tendo atualmente uma grande variedade de ferramentas disponíveis. Diferentes composições vêm sendo desenvolvidas para a confecção de ferramentas de corte à base de alumina, por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, que apresentam dureza, tenacidade à fratura e resistência mecânica maiores quando comparados à alumina sem aditivos, o que aumenta significativamente o desempenho destas ferramentas.

Os principais campos de aplicação das ferramentas cerâmicas são o desbaste e o acabamento de ferros fundidos, aços endurecidos e ligas de níquel resistente ao calor. Devido às propriedades das cerâmicas estruturais as ferramentas de corte são normalmente empregadas em condições de corte contínuo e usinagem a seco, para evitar a quebra do gume e o choque térmico. Estas condições de torneamento a seco e a usinagem em altas velocidades

geram altas temperaturas, podendo ultrapassar 1000°C [12, 13, 15, 18]. Na Tabela 2.2 são relacionadas as principais ferramentas comerciais de alumina comercializadas atualmente, assim como as principais aplicações mais indicadas de acordo com a literatura pesquisada.

Tabela 2.2: Tipos e aplicações das principais ferramentas de corte à base de alumina disponíveis atualmente no mercado [12-17, 19]

Material da ferramenta	Propriedades principais	Aplicação
Al_2O_3	Elevada dureza até 1200°C, alta inércia química	Usinagem a seco de ferro fundido
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$	Elevada tenacidade, maior resistência a variações térmicas	Acabamento de aços de baixa e média concentração de carbono, aços temperados, de ferros fundidos usinagem com velocidade
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiC}$ (30 a 40% em volume) e $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiCN}$ (30 a 40% em volume)	Maior dureza, tenacidade à fratura, resistência à flexão e melhor condutividade térmica do que a alumina sem aditivos.	aços temperados, ferros fundidos e materiais difíceis de usinar, materiais de dureza até HRC65
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiCw}$ (5 a 25% em volume)	Maior tenacidade à fratura do que as amostras com partículas de TiC. Melhor condutividade térmica comparada à alumina sem aditivos	Ideal para a usinagem de ligas de Ni, e corte com uso de fluido lubrificante.
Si_3N_4	Maior resistência mecânica e tenacidade à fratura quando comparadas à alumina Baixo coeficiente de expansão térmica e maior resistência ao choque térmico. Menor resistência ao desgaste e estabilidade química comparado à alumina	Usinagem de acabamento e usinagem de alta velocidade de ligas aeronáuticas a base de Ni

Na Tabela 2.3 podem ser visualizados os desempenhos de corte de ferramentas de comerciais na usinagem de diferentes materiais de interesse tecnológico, com destaque para a dureza Vickers (HV) e a Tenacidade à fratura (K_{IC}) das ferramentas, nos quais foi adotado como critério de final de vida útil o desgaste médio de flanco (V_B) igual ou superior a 0,3mm.

Tabela 2.3: Propriedades mecânicas e tempo de vida útil de ferramentas de corte em testes de usinagem de diferentes materiais

Material da ferramenta	Propriedades da ferramenta	Material usinado no teste	Parâmetros do teste	Tempo de vida útil (minutos)
Al₂O₃-TiC (30vol%) ^[20]	HV: - K_{IC} : 4,3 MPa.m ^{1/2}	Aço rápido AISI T15 (540 HV)	V_c = 200m/min f = 0,05 mm/rev a_p = 0,15 mm	10,0
Al₂O₃-TiCN (23 vol. %) ^[21]	HV: - K_{IC} : 4,5 MPa.m ^{1/2}	Aço endurecido AISI 52100 (54 HRC)	V_c = 200m/min f = 0,11 mm/rev a_p = 0,5 mm	1,73
Si₃N₄ ^[22]	HV: 15,2 GPa K_{IC} : 10 MPa.m ^{1/2}	Aço AISI 1040 (182 HBN)	V_c = 330m/min f = 0,28 mm/rev a_p = 2,0 mm	0,22
Al₂O₃-ZrO₂ (20 vol. %) ^[22]	HV: 17,0 GPa K_{IC} : 4,0 MPa.m ^{1/2}			17,0
Al₂O₃-SiC_w (30 vol. %) ^[22]	HV: 19,5 GPa K_{IC} : 8,5 MPa.m ^{1/2}			6,7
Al₂O₃-SiC_w (20 vol. %) ^[23]	HV: 20 GPa K_{IC} : 8,0 MPa.m ^{1/2}	Aço inoxidável 410 (60 HRC)	V_c = 270m/min f = 0,12 mm/rev a_p = 0,5 mm	10,0
Al₂O₃-TiN(22 vol. %)-TiC(7,5%) ^[23]	HV: 18 GPa K_{IC} : 4,0 MPa.m ^{1/2}			12,0
Al₂O₃-ZrO₂ (5 wt. %) ^[19]	HV: 18 GPa K_{IC} : 4,0 MPa.m ^{1/2}	Ferro fundido cinzento (294 HV)	V_c = 150m/min f = 0,10 mm/rev a_p = 1,0 mm	13,0
Al₂O₃-TiC (30 wt%) ^[19]	HV: 20 GPa K_{IC} : 4,5 MPa.m ^{1/2}			15,0

Nos últimos anos houve aumento considerável na pesquisa de materiais cerâmicos para ferramentas, com destaque para o grande desenvolvimento ocorrido na década de 80, na qual além de novas composições também foram estudadas as propriedades dos nanocompósitos de matriz cerâmica. Na última década foram realizadas diversas abordagens para o desenvolvimento de ferramentas cerâmicas à base de alumina tais como: nanocompósitos, compósitos com múltiplas fases, ferramentas de corte em camadas e novas misturas em materiais particulados.

A aplicação de nanocompósitos como materiais para ferramentas de corte tem sido amplamente estudada devido às boas propriedades obtidas com pequena adição de reforço, na área de nanocompósitos podem ser citados os trabalhos de alumina com adições de ZrO_2 nanométrica ^[24] com desempenho elevado devido aos mecanismos de tenacificação por transformação de fase da zircônia, o que confere a estas ferramentas maior resistência ao desgaste.

Os compósitos de múltiplas fases têm se mostrado uma técnica promissora de produção de compósitos por permitir ao mesmo tempo aumento da tenacidade à fratura e da resistência à flexão, sendo tratado como uma alternativa mais econômica e segura ao uso de reforço em fibras curtas (*Whiskers*) ^[25,26]. Um exemplo deste desempenho é encontrado em trabalho realizado por *Xu et.al* ^[25] no estudo dos compósitos $Al_2O_3/15$ vol.% $Ti(C, N)/15$ vol.% SiC e $Al_2O_3/15$ vol.% $SiC/15$ vol.% $(W, Ti)C$ no qual foram obtidos materiais com tenacidade à fratura e resistência à flexão cerca de 40% superior à alumina sem reforço. *Zhao et. al* ^[27] aplicaram a técnica de compósitos multifásicos com a mistura da alumina micrométrica a reforços micrométricos de WC e nanométricos de TiC , no desenvolvimento do compósito $Al_2O_3/24$ vol.% $TiC/16$ vol.% WC . Foram obtidos mecanismos combinados de tenacificação que promovem maior vida útil na usinagem de aço 1045 endurecido e maior vida útil comparada à ferramenta comercial de metal duro testada.

Em uma abordagem diferente *Jianxin et.al* ^[28] desenvolveram ferramentas de corte utilizando camadas intercaladas de compósitos cerâmicos, os compósitos utilizados foram feitos da mistura de $Al_2O_3/45$ vol.% $(W, Ti)C$ e $Al_2O_3/55$ vol.% TiC . Esta abordagem em camadas é normalmente utilizada na fabricação de peças para engenharia aeronáutica ^[29], e tem como vantagens os mecanismos de reforço: deflexão de trincas e incorporação de tensão

residual proveniente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das camadas. Nesse trabalho os autores indicam que com a adição de camadas as amostras tem maior tenacidade à fratura do que a chamada amostra sem tensão residual, ou sem camadas, Figura 2.2 a). Com tensão de compressão entre as camadas contendo $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$, e tração nas camadas internas contendo o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$. Na usinagem as ferramentas de cerâmica multicamadas tiveram menor desgaste de flanco e quebra na quina comparado com a ferramenta sem camadas.

A mistura de novos materiais à matriz de alumina também tem sido alvo de novos estudos em compósitos. Pode ser citado o trabalho realizado por *Kumar et.al*^[30] no qual foram desenvolvidas ferramentas de corte de Al_2O_3 com 5% em massa de CeO_2 , essas ferramentas tiveram melhor desempenho de corte e maior resistência ao desgaste de flanco do que alumina pura na usinagem de ferro fundido cinzento, e os autores atribuíram este comportamento ao aumento da tenacidade à fratura relacionado à adição do óxido de cério.

Figura 2.2: Ferramentas de corte desenvolvidas por *Jianxin et.al*, a) $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$, b) e c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ com camadas externas de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$, d) camadas intercaladas de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$.

2.3 Desgaste das Ferramentas Cerâmicas

Em todos os processos de corte existem mecanismos de desgaste originários da interação entre as superfícies ferramenta-peça-cavaco. Nessas regiões de interface o desgaste é consequência tanto dos processos mecânicos como o movimento de rotação da peça, o avanço da ferramenta e o escoamento do cavaco com a superfície de saída da ferramenta, quanto da interação química e termodinâmica acelerada pelo calor gerado pelo atrito^[31].

Os carregamentos mostrados no fluxograma exposto na Figura 2.3 são comuns a todas as ferramentas submetidas ao processo de torneamento, porém, o mecanismo como ocorre o desgaste é diferente entre as ferramentas produzidas com materiais cerâmicos e as produzidas com outros materiais como metal duro, por exemplo.

Por se tratar de um fenômeno de extrema complexidade existem inúmeras formas de estudo do desgaste, em geral a divisão é feita entre mecanismos e formas de desgaste. Os mecanismos de desgaste são definidos como os processos, mecânicos, químicos ou uma combinação dos dois, que ocasionam o dano da ferramenta de corte, Figura 2.3. Os tipos de desgaste são as alterações visíveis e mensuráveis nas superfícies e na geometria da ferramenta.

Figura 2.3: Representação esquemática do carregamento mecânico, térmico e químico da ferramenta durante torneamento ^[31]

Nas ferramentas cerâmicas, além do desgaste, pode ocorrer pelo surgimento de trincas ou fratura da ferramenta. As trincas das ferramentas são causadas pela variação da temperatura e ou pela variação dos esforços mecânicos. Quando as trincas tem origem térmica elas ocorrem perpendicularmente à aresta de corte e quando tem origem mecânica ocorrem paralelamente à aresta^[32], na medida de desgaste as trincas são geralmente associadas aos mecanismos de abrasão e delaminação da ferramenta. A falha por fratura ou quebra da ferramenta é usualmente associada à usinagem intermitente e é uma das formas de falha mais indesejáveis e imprevisíveis. ^[11-14, 33, 34]

2.3.1 Adesão

A adesão é consequência da combinação entre altas pressões e temperaturas formadas na região de contato da ferramenta e ao fato de que a superfície inferior do cavaco, que desliza sobre a superfície de saída, encontra-se quimicamente muito ativa, pois não tem a proteção de camada óxida. Nesta região pode ocorrer a junção entre o material da peça e o da ferramenta, mas o deslizamento constante entre as superfícies causa ruptura das junções formadas provocando, frequentemente, a transferência de material de uma superfície para a outra, Figura 2.4. No corte de materiais metálicos este fenômeno pode ocorrer devido à adesão de partes da ferramenta ao cavaco, ou do material usinado à superfície da ferramenta ^[23,31, 35]

Figura 2.4: Esquema simplificado do mecanismo de adesão e exemplo de material aderido à superfície da ferramenta ^[33]

A quebra das junções depende diretamente das propriedades mecânicas dos materiais, como a dureza, módulo elástico e módulo de cisalhamento. A utilização de materiais de maior dureza faz com que haja diminuição da área de contato, reduzindo a aderência das superfícies. Da mesma forma, quando utilizados materiais de baixo módulo de cisalhamento este se quebra aderindo à outra superfície de contato, como consequência o material solto entre as superfícies pode levar também ao desgaste abrasivo da ferramenta. ^[36] Em geral este tipo de mecanismo ocorre em operações nas quais é aplicada menor velocidade de corte, nestas condições a junção dos materiais é formada antes que ocorram reações químicas entre os materiais ^[37].

Nas cerâmicas com aditivos, o corte contínuo e a geometria das ferramentas e, em alguns casos, como o do nitreto de silício, a presença de fase vítrea intergranular, contribuem para o aumento do desgaste adesivo. Uma forma de aumentar a resistência a este tipo de desgaste nas cerâmicas é a produção de compósitos específicos [25, 38,]. Em estudo comparativo do desempenho de ferramentas de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ foi evidenciado que o aumento da tenacidade à fratura, a diminuição do tamanho de grãos e a dureza a quente do compósito aumentaram a resistência à adesão em comparação com a ferramenta de Al_2O_3 . [39]

2.3.2 Abrasão

Na abrasão o desgaste da superfície ocorre pelo contato e pelo movimento relativo entre asperezas de alta dureza, ou pela presença de inclusões rígidas entre as superfícies em movimento. A partícula abrasiva pode ser resultado da remoção de material da peça ou da ferramenta, como uma inclusão rígida adicionada para aumentar a tenacidade destes materiais [31,33,36,40]. A abrasão pode ocorrer em qualquer uma das superfícies em contato, na ferramenta de corte ocorre geralmente no flanco e na superfície de saída. Na peça usinada as consequências aparecem em toda a superfície usinada, provocando aumento da rugosidade e, conseqüentemente problemas no acabamento final da peça. Os sinais de abrasão ocorrem devido às tensões geradas durante o corte provocam o aparecimento de sulcos e asperezas nas superfícies, provocados por deformações plásticas ou arrancamentos de material da ferramenta ou da peça [12,13], Figura 2.5.

Figura 2.5: Esquema simplificado do mecanismo de abrasão e efeito na superfície da ferramenta [37]

Em materiais frágeis, como as cerâmicas, o desgaste abrasivo pode ocorrer devido ao desenvolvimento de trincas provocadas por asperezas rígidas ou partículas soltas, que agem como pequenos indentadores na superfície da ferramenta. Outro mecanismo de abrasão das cerâmicas é provocado pela movimentação das discordâncias. A presença de trincas, principalmente no flanco da ferramenta pode também provocar a quebra das asperezas da superfície liberando mais material na região de interface, o que aumenta a incidência de desgaste abrasivo ^[39,40].

A estreita relação entre as propriedades mecânicas das cerâmicas e a microestrutura em alguns casos torna possível uma correlação entre a resistência ao desgaste e a microestrutura. Em geral as ferramentas de corte com menor tamanho de grãos e distribuição estreita de grãos, têm maior resistência ao desgaste abrasivo. Conforme mostrado por *Goh et. al* ^[41] a relação desgaste abrasivo observado no flanco da ferramenta é influenciado pelo processo de quebra ou arrancamento dos grãos da ferramenta, seguido da deformação plástica provocada pelas partículas soltas. Por este processo as amostras com maior resistência ao desgaste abrasivo são as amostras com menor tamanho de grãos, pois têm maior resistência ao arrancamento e provocam menos deformação na ferramenta.

A resistência à quebra de grãos pode ser atribuída à mudança no modo de fratura do material da ferramenta, ^[42]. Neste caso o mecanismo de arrancamento de material é diminuído devido aos desvios da direção de propagação de trincas, desta forma, tanto o menor tamanho de grãos quanto o reforço contribuiriam para o aumento da resistência à abrasão das ferramentas ^[25, 40].

2.3.3 Difusão

A difusão ocorre quando a temperatura entre a peça e a ferramenta atinge valores elevados, aumentando a mobilidade dos átomos dos dois materiais. A difusão dos átomos pode ocorrer tanto na direção do cavaco para a ferramenta, como da ferramenta para o cavaco. A interdifusão entre elementos, dissolução de material da ferramenta e a formação de novas fases provocadas por reações químicas na interface entre o material da peça e a ferramenta diminui

a vida útil da ferramenta, devido às alterações nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais, Figura 2.6^[43, 44].

Figura 2.6: Esquema simplificado do mecanismo de difusão

O desgaste por difusão ocorre em materiais compatíveis quimicamente, gerando produtos como fases de baixa tenacidade e baixo ponto de fusão, mais susceptíveis a outros mecanismos de desgaste. Em geral as fases formadas se encontram na região de contorno de grãos da ferramenta, pois é principalmente nesta região que ocorre a troca mais intensa entre átomos. Durante o corte as fases formadas se encontram em fase líquida ou com alta viscosidade, provocando o arrancamento de grãos da superfície da ferramenta. Em alguns casos as reações químicas formam camadas estáveis na face de saída e no flanco da ferramenta. A camada formada nas cerâmicas, muitas vezes, tem morfologia vítrea e forma camadas suaves e pouco rugosas, indicando a influência do escoamento e da deformação plástica da camada sobre a ferramenta.^[45, 46]

Alguns materiais possuem melhor resistência a este desgaste, principalmente na usinagem de aços e ferros, como é o caso das ferramentas à base de cerâmicas óxidas, especialmente alumina. Além da composição da ferramenta o tamanho de grãos tem grande impacto sobre a difusão. Para estudar este tipo de desgaste muitas vezes é utilizada a técnica de isolar o efeito termodinâmico dos efeitos mecânicos da usinagem. Para isto, em alguns ensaios é simulada a condição de temperatura e pressão estática entre ferramenta e peça trabalhada, realizando-se a medida de difusão de cada par separadamente.^[47, 48]

2.3.4 Oxidação

Mecanismo mais raro em ferramentas cerâmicas puramente óxidas, mas pode ocorrer em compósitos nos quais se utilizam inclusões de carbeto como reforço. Em geral

este tipo de mecanismo provoca a formação de uma camada de óxido nas inclusões, esta oxidação ocorre devido às altas temperaturas de corte e presença de oxigênio durante o corte [46].

2.3.5 Lascamento

O lascamento de uma ferramenta é um mecanismo de desgaste complexo que consiste na quebra ou desprendimento de parte do material da ferramenta durante o corte. Este processo ocorre pela combinação de outras formas de desgaste como adesão, abrasão, oxidação e difusão [49,50].

Zuh et al. [33] descrevem em artigo sobre usinagem de ligas de níquel que este mecanismo ocorre por pressão do material sobre trincas pré existentes na cerâmica no qual o material trabalhado entra nas trincas e promove o crescimento e propagação destas ao longo da ferramenta.

Figura 2.7: Esquema simplificado do padrão de trincas na microestrutura da cerâmica e exemplo da forma como pode ocorrer o lascamento [33]

2.3.6 Deformação Plástica

Nas cerâmicas a deformação plástica é, em geral, superficial e provoca a formação de asperezas estreitas paralelas à direção de fluxo do cavaco na superfície de saída e no flanco da ferramenta. Estas rugosidades geradas na ferramenta podem ser também resultado do efeito do mecanismo de desgaste abrasivo. [25,51]

2.4 Formas de desgaste

As formas de desgaste são as consequências visíveis dos mecanismos de desgaste, estas aparecem nas superfícies da ferramenta, provocando mudanças na aresta de corte, superfície de saída e no flanco da ferramenta, Figura 2.8. Em geral estas alterações causam efeitos negativos como diminuição da vida útil da ferramenta e também mudanças na geometria da peça e irregularidade na sua superfície usinada.

Figura 2.8: Superfícies típicas de desgaste em uma ferramenta de corte ^[31]

2.5 Produção de ferramentas à base de alumina

A escolha dos materiais é determinante no processo de produção das ferramentas de corte. Com materiais à base de alumina a produção segue as etapas tradicionais de processamento cerâmico que podem ser descritas em quatro etapas: Produção dos pós (alumina e carbetos), moagem e mistura de aditivos e reforço, compactação e sinterização. Na

produção industrial de ferramentas cerâmicas as etapas finais podem ser ramificadas em dois métodos: prensagem uniaxial e sinterização convencional; ou prensagem a quente ^[16].

2.5.1 Alumina

Segundo o departamento nacional de produção mineral, no ano de 2011 o Brasil foi o terceiro maior produtor mundial de bauxita, com a produção de alumina chegando a 8.849.000 toneladas ^[52]. O processo mais comum para a produção da alumina é o chamado processo Bayer, utilizado industrialmente. Este processo é dividido em quatro estágios: Digestão, clarificação, precipitação e calcinação.

A digestão inicia-se com a moagem da bauxita para redução da granulometria, a digestão é feita com a mistura da bauxita a uma solução de NaOH aquecida a até 270°C e sob pressão. Nestas condições o alumínio é dissolvido formando NaAl(OH)_4 , equação A em fase líquida, também conhecida como licor verde, as impurezas permanecem em fase sólida, composta de óxidos de ferro, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio, quartzo e dióxido de titânio ^[53, 54]. A clarificação é o processo de separação destas fases na qual o licor passa por processo de decantação e filtragem. A precipitação ocorre quando estes produtos são resfriados, neste ponto são adicionadas pequenas quantidades de cristais de trihidróxido de alumínio para estimular a precipitação da gibbsita, equação B ^[54, 55]. Os cristais são então removidos e lavados, A gibbsita é calcinada em fornos rotativos à temperatura de aproximadamente 1000 °C no qual há a conversão em alumina, equação C. Após esta etapa pode haver tratamentos térmicos sucessivos para controle do tamanho e em temperaturas que variam de 1250°C a 1500°C ^[55].

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, 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 [2,56].

2.5.2 Compósitos Cerâmicos

Com o desenvolvimento de novas tecnologias muitas das características das cerâmicas monolíticas, como a alumina, são insuficientes para atender ao mesmo tempo todas as necessidades de uma mesma aplicação. O estudo de compósitos tem como objetivo a modificação, ou melhoria de algumas propriedades destas cerâmicas monolíticas para que atendam corretamente as solicitações do produto final [57,58]. O estudo de compósitos de matriz cerâmica está relacionado às suas propriedades estruturais singulares, são materiais recentes quando comparados às cerâmicas estruturais mais convencionais; sendo considerados materiais promissores em diferentes campos de aplicação. Suas principais vantagens são a elevada tenacidade e maior confiabilidade em trabalho quando comparados às cerâmicas monolíticas. [59].

Materiais compósitos são aqueles que apresentam fases distintas, química e/ou fisicamente, com ao menos uma fase descontínua distribuída em uma matriz contínua. A fase descontínua, se mais resistente e rígida do que a matriz é chamada de reforço, geralmente a associação de características típicas de cada componente resulta em produtos com propriedades distintas e, em geral, melhores do que as dos componentes separados. Alguns aspectos importantes devem ser considerados na escolha do reforço e da matriz, sendo: pontos de fusão, volatilidades, densidades, módulos de elasticidade, coeficientes de expansão térmica, resistências mecânica e à fluência e tenacidades à fratura. Os compósitos de matriz cerâmica podem ser classificados quanto ao tipo e morfologia da inclusão. Pela classificação morfológica do reforço os compósitos podem ser separados em três categorias, Figura 2.9. A escolha do material de inclusão influencia tanto o processamento quanto as propriedades finais

dos compósitos, a utilização de cada um dos três tipos de inclusões tem impacto sobre as propriedades mecânicas dos compósitos.

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) reforçados com partículas têm a vantagem de serem obtidos por técnicas simples de processamento e conformação de pós e, após esta etapa, estarem prontos para a sinterização ^[7].

Figura 2.9: Classificação de compósitos de matriz cerâmica

A principal diferença entre os tipos de compósitos de matriz cerâmica é a anisotropia das propriedades, a forma de distribuição do reforço ao longo da matriz altera tanto características macroscópicas quanto características microscópicas. Em algumas aplicações estruturais a anisotropia de propriedades pode ser negativa para a aplicação dos materiais, nessas áreas de atuação o trabalho com compósitos particulados e compósitos de fibras curtas não alinhadas (*whiskers*) tem se mostrado mais promissor do que a aplicação de fibras curtas alinhadas e fibras longas ^[62, 60].

Propriedades como, distribuição e tamanho de partícula, morfologia e interação química entre as fases têm influência direta nas características finais dos compósitos ^[7,15]. Em alguns casos o reforço também altera o comportamento de sinterização das cerâmicas, podendo ocorrer efeito de ancoramento, causando modificação na microestrutura da cerâmica. Neste efeito as partículas rígidas do reforço oferecem uma barreira física ao crescimento de grãos. Neste caso, parâmetros, como, quantidade e dimensões da fase inerte são fatores importantes na sinterização do compósito ^[61]. A adição de partículas de reforço a uma

cerâmica também altera as propriedades mecânicas da matriz, sendo o aumento da tenacidade à fratura um dos principais temas de estudo quando se tem como objetivo o uso de compósitos de matriz cerâmica para aplicações estruturais ^[62,63, 64].

2.5.3 Carbetos de metais de transição

O Brasil detém 97,2% da produção mundial de Nb₂O₅,^[65] assim como as maiores reservas de Ta₂O₅, correspondendo a 18,4% da produção mundial ^[66] e apenas 1,1% da produção de titânia ^[67]. Estes dois materiais são possuem forte afinidade química sendo encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem e tendo propriedades físicas e químicas semelhantes.

A produção industrial dos carbetos destes materiais é feita normalmente por redução carbotérmica dos óxidos. Neste processo a fonte de carbono é colocada no forno junto com o óxido, este conjunto é aquecido a temperatura elevadas ao ar. O oxigênio decompõe o carbono formando CO, que na forma de gás permite que a reação ocorra por difusão. O processo de redução carbotérmica remove o oxigênio do sistema, a redução dos óxidos, e torna possível a substituição do oxigênio da estrutura por carbono. A temperatura desta etapa do processo varia entre 1700°C para a produção de carbetos de nióbio e tântalo, e pode chegar a 2000°C na produção de TiC, equação D.

Em compósitos de matriz de alumina a utilização de carbetos como reforço deve-se, em boa parte, à melhoria de propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura, dureza e resistência ao desgaste. Estes carbetos são, geralmente, materiais formados da combinação do carbono com metais de transição dos grupos IV, V e VI, em estrutura do tipo NaCl ^[68].

Figura 2.10: Estrutura cristalina do tipo NaCl, dos monocarbeto de metais de transição MC (M =V,Ti, Nb, Ta, Hf e Zr) ^[69]

O grupo de cerâmicas estruturais de alta temperatura é representado principalmente por carbeto, boretos e nitretos de metais de transição dos grupos IV e V, mas abrange, em geral, materiais com ponto de fusão próximo a 3000°C. ^[70,71] Além da alta temperatura de fusão, estes materiais apresentam outras propriedades físicas e químicas de interesse em diversas aplicações tecnológicas, como elevada dureza, inércia química e uma boa resistência à oxidação em ambientes severos. ^[71,72]

Historicamente estas cerâmicas despertaram o interesse de pesquisadores dos Estados Unidos e Rússia, sendo amplamente estudadas nas décadas de 1950 a 1970 devido ao potencial de aplicação em peças para foguetes, ferramentas de corte e sistemas térmicos como fornos e elementos resistentes ^[73]. O desenvolvimento de compósitos de cerâmicas estruturais para altas temperaturas também se deve ao fato de que as propriedades destes materiais isoladamente não são suficientes para aplicações em sistemas que combinam altas solicitações mecânicas e térmicas. ^[72, 74, 75, 76, 77, 78]

Um dos principais motivos para a utilização destes materiais são as boas propriedades mecânicas, Tabela 2.4, que podem aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura da alumina. A adição de carbeto refratários também provoca, em alguns casos, o aumento da condutividade térmica, pela formação de uma fase intergranular altamente condutora ^[79, 80,81, 82]. A melhora das propriedades mecânicas altera também as condições de utilização como o aumento da resistência a falha, maior resistência ao impacto e aumento de vida útil, o que torna os compósitos cerâmicos nos quais se utilizam carbeto de metais de transição como reforço, materiais adequados para a produção de ferramentas de corte ^[83, 84, 85].

Tabela 2.4: Propriedades da Alumina e de Carbetos ^[86, 87]

	<i>Densidade</i> (g/cm ³)	<i>Módulo Elástico</i> (GPa)	<i>Dureza</i> (GPa)	<i>Tenacidade à Fratura</i> (MPa/m ^{1/2})
Al₂O₃	3,98	300–400	18-20	2-4
NbC	7,8	400-500	20-22	3-6
TaC	13,9	295-560	19-22	3-6
TiC	4,9	300-500	18-22	4-6

2.6 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo de transporte de matéria termodinamicamente ativado, no qual um material particulado ou poroso, já conformado, é aquecido a temperaturas entre 50% e 80% da temperatura de fusão. Apesar de ser um processo de alta complexidade, a sinterização é utilizada pelo homem há milhares de anos, com início do interesse científico a partir do início do século XX ^[88] e grande aumento de estudos ao longo dos anos. O objetivo para a maior parte dos pesquisadores é que o processo de sinterização promova uma estrutura rígida, com densidade próxima à densidade teórica e com tamanho de grãos controlado. Com estes objetivos e os trabalhos desenvolvidos ao longo do tempo foram determinados os fatores mais importantes para a sinterização, tais como:

- Temperatura de sinterização
- Taxa de aquecimento e tempo de patamar
- Influência de aditivos e impurezas
- Influência da atmosfera
- Tamanho e distribuição do tamanho de partículas
- Aplicação de pressão

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre total do sistema, desta forma o processo de sinterização pode ser dividido em duas categorias: sinterização no estado sólido e sinterização via fase líquida. Na sinterização no estado sólido o material

particulado não se funde, mas a junção entre as partículas ocorre por difusão atômica. No processo ideal de sinterização no estado sólido a difusão promove a diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas e redução do volume do corpo, e diminuição da quantidade ou eliminação total dos poros, em alguns processos pode ocorrer também crescimento de grãos e coalescimento de poros. A sinterização via fase líquida ocorre pela formação de uma pequena quantidade de fase líquida ao redor das partículas ou dos grãos na temperatura de sinterização, com a qual a mobilidade atômica na região de interface entre as partículas é aumentada ^[88,89].

Na sinterização no estado sólido a principal força motriz do processo é a curvatura da superfície das partículas, podendo ser acelerada por mecanismos auxiliares como aplicação de pressão externa (prensagem a quente ou prensagem isostática a quente) e reações químicas ^[88]. Do ponto de vista microestrutural a sinterização no estado sólido pode ser resumidamente descrita por três estágios:

Estágio Inicial: neste estágio há o contato inicial entre as partículas do material compactado, também conhecido como formação de pescoço, é neste estágio que começam a se delinear os primeiros contornos de grãos entre partículas adjacentes, não há grande movimentação das partículas, neste estágio também há pouca (cerca de 5%) ou nenhuma retração dimensional. Ainda é possível distinguir as partículas individualmente e os poros formam uma malha interconectada conhecida como porosidade aberta, Figura 2.11 (1) ^[88,90];

Estágio intermediário: é neste estágio que ocorre boa parte da densificação. Há o crescimento da relação entre o raio das partículas e o pescoço, a distinção entre os grãos diminui gradativamente, enquanto ocorre arredondamento dos poros e também o crescimento de grãos. Neste estágio o material tem ao redor do pescoço uma malha de poros interconectados, esta estrutura permanecerá conectada até cerca de 90% da densidade do material, Figura 2.11 (2) ^[90,91].

Estágio final: caracterizado pelo isolamento e arredondamento dos poros, consequência direta da densificação que neste estágio é 92% a 100 % da densidade teórica, Figura 2.11 (3). Neste ponto se tornam crítico fatores como a posição dos poros na estrutura e a composição química dos gases presos dentro dos poros. Os poros são removidos por

transporte de massa. Uma vez que a o transporte pelos dos contornos de grãos é ordens de grandeza mais rápido do que o transporte através dos grãos os poros devem estar localizados nos contornos, desta forma podem ser eliminados por difusão no contorno, enquanto poros presos dentro de grãos devem ser difundir pela rede ^[90, 91].

Durante a sinterização podem ocorrer não apenas os mecanismos de densificação, mas também ocorre o de crescimento de grãos, Figura 2.11 (4). Crescimento de grão é o processo pelo qual o tamanho do grão aumenta continuamente durante a sinterização, sem que haja contribuição significativa para a densificação do material. A força motriz para o crescimento de grãos é a diminuição da energia livre no contorno de grãos, acompanhada pela redução da área do contorno, este processo é em geral acompanhado pelo crescimento de poros. ^[88,92]

Figura 2.11: Evolução microestrutural das cerâmicas durante a sinterização no estado sólido ^[92]

Os mecanismos de sinterização são aqueles responsáveis pela difusão atômica nas regiões de interface e ao longo dos grãos. O transporte de matéria ocorre das regiões com maior potencial químico para as regiões de menor potencial químico. Na literatura são descritos seis mecanismos de transporte para a sinterização de materiais policristalinos, Figura 2.12. Os mecanismos de transportes de massa podem ser separados em duas categorias, densificantes e não densificantes. ^[88,89]

A difusão na superfície (1), a difusão pela rede das partículas para o pescoço (2) e a evaporação-condensação (3) são mecanismos que favorecem o crescimento de pescoço sem necessariamente promover a densificação, neste caso a redução na curvatura do pescoço causa diminuição das taxas de densificação das cerâmicas. A difusão pelo contorno de grão para o

pescoço (4), a difusão pela rede do contorno de grão para o pescoço (5), e o escoamento plástico (6) são conhecidos mecanismos densificantes ^[93].

Uma grande parte dos estudos de sinterização de cerâmicas se concentra na energia de superfície do grão e da interface entre estes e os poros. Estes estudos são utilizados para descrever tanto os mecanismos de densificação quanto os mecanismos de crescimento de grãos e poros ^[88,92]. Em sistemas monofásicos de sinterização no estado sólido a força motriz é a diferença de curvatura das partículas, esta diferença influencia a mobilidade dos contornos, definido como um processo difusional no qual átomos ou íons se movem da superfície dos grãos de maior curvatura para superfícies de grãos de menor curvatura. A mobilidade M_b pode ser calculada pela equação E. ^[94]

$$M_b = \frac{V_b}{F_b} \quad (E)$$

Onde V_b é a velocidade do contorno de grãos e F_b é a força de arraste ou gradiente de energia livre, este gradiente pode ser modificado por diversos componentes. Segundo *Powers e Glaeser* ^[94] estes componentes podem ser influenciados por mecanismo intrínseco definido pela taxa de difusão entre os grãos, pela presença de impurezas ou aditivos que são arrastados junto com o movimento do contorno (solute drag) e pela diferença de energia livre em poros ou precipitados. O componente puramente intrínseco é de difícil detecção em condições normais de sinterização e a mobilidade de grãos é normalmente atribuída à combinação da ação destes mecanismos.

Em estudo sobre o componente intrínseco da mobilidade do contorno de grãos de alumina ultra pura, *Dillon e Harmer* ^[95] mostraram que a mobilidade do contorno é diretamente proporcional à temperatura de sinterização e que a velocidade aumenta quando consideradas interfaces de maior desordem. Neste mesmo estudo os autores concluem que há maior aumento da mobilidade do contorno se forem inseridos aditivos ao sistema, como por exemplo o MgO.

2.6.1 Efeito de aditivos e impurezas

A inserção de outros materiais na região de contorno é alvo de diferentes estudos práticos com testes de sinterização, pois a difusividade do contorno de grão da alumina é sensivelmente afetada pelos elementos que segregam nos contornos de grão. Um dos primeiros a realizar estudos sobre a sinterização da alumina foi *Coble* ^[96] 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, pequenas quantidades são adicionadas à alumina nos processos de sinterização para proporcionar uma microestrutura mais uniforme e evitar o crescimento anormal de grãos, mesmo na presença de impurezas. Da mesma forma existem diversos estudos relacionados às impurezas da alumina, e o efeito que estas exercem sobre o contorno de grãos ^[97,98]

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 ^[98]. O efeito destas impurezas pode variar, provocando a formação de solução sólida, filme intergranular ou até gerando fases secundárias. Mesmo em pequena quantidade alguns desses elementos podem afetar a cinética de sinterização e provocar diferenças na microestrutura final. Como mostrado por *Cho et al.* ^[98] em trabalho com diferentes aluminas comerciais, as impurezas presentes afetaram a sinterização da alumina, tendendo a ficar mais concentradas em partículas maiores e mais aglomeradas, o que no estágio final da sinterização provoca o crescimento anormal de grãos.

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 por facilitar a mobilidade das partículas nos estágios iniciais de sinterização e favorecer crescimento anormal de grãos ^[99]. A sílica age de forma semelhante; *Louet et al.* ^[100] mostraram que nos estágios intermediários de sinterização (1200-1400°C) a sílica afeta os processos de difusão, por formação de solução sólida 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. ^[101] Em trabalho conduzido por *Jung e Baik* ^[102] foi verificado que a quantidade de

CaO necessária para ativar o crescimento anormal da alumina é duas ordens de grandeza menor do que a quantidade de SiO_2 .

Em uma forma de descrever o efeito geral de dopantes no contorno da alumina, *Yoshida et. al.* ^[97] realizaram um trabalho com alumina de alta pureza dopada com 0,1mol.% de MgO -, MnO -, SrO -, $\text{LuO}_{1.5}$ -, TiO_2 -, ZrO_2 - e PtO_2 -, no qual descrevem que o mecanismo pelo qual estes óxidos afetam a sinterização está diretamente relacionado ao caráter iônico das ligações da alumina, e que esta relação varia com os níveis de energia do dopante adicionado. O mecanismo de troca proposto ocorre na difusão pelos contornos de grãos e a altas temperaturas.

2.6.2 Sinterização com aplicação de pressão externa

Quando uma pressão externa é aplicada a uma amostra durante a sinterização ocorrem modificações em relação aos mecanismos tradicionais de sinterização no estado sólido. De um modo geral a pressão aplicada durante o aquecimento aumenta a eficiência dos mecanismos densificantes, sem modificar os mecanismos não densificantes. Por este motivo na prensagem a quente a tendência é de utilização de menor temperatura de sinterização, com obtenção de microestrutura com tamanhos de grão menores do que processos sem aplicação de pressão externa. Enquanto alguns mecanismos podem ser negligenciados, neste processo surgem outros mecanismos de grande importância na sinterização, Figura 2.12 ^[88].

O rearranjo (1) ocorre nos estágios iniciais de sinterização e é caracterizado pela acomodação das partículas dentro da matriz. Quando a sinterização entra nos estágios intermediário e final os mecanismos de escorregamento entre contornos de grãos (2), e os dois mecanismos de difusão (4 e 5) ocorrem de forma simultânea ^[88]. O componente da sinterização relacionado aos mecanismos de deformação plástica (6) é, em geral, associado a mecanismos de fluência. O fluxo viscoso (3) na prensagem à quente é diretamente afetado pela presença de aditivos ou impurezas formadoras de fase líquida na região do contorno. ^[88]

Figura 2.12: Mecanismos de sinterização por prensagem a quente. 1) rearranjo; 2) Escorregamento entre contornos; 3) Fluxo viscoso; 4) Difusão pela rede; 5) Difusão pelo contorno; 6) Deformação Plástica ^[88]

Desta maneira, considerando a evolução microestrutural que ocorre durante os processos de sinterização, com ou sem a aplicação de pressão, e a influência de diferentes elementos na região de contorno de grãos da alumina, é possível relacionar a presença da fase reforço, normalmente utilizada nas ferramentas de corte, com as alterações microestruturais e consequentemente na mudança do comportamento mecânico e de vida útil das ferramentas de corte.

3 Objetivos

O presente trabalho tem como principais objetivos a obtenção e a caracterização de compósitos cerâmicos de matriz de alumina, com adição de carbetos de nióbio, tântalo e titânio em quantidades inferiores às utilizadas comercialmente, visando a utilização desses compósitos como materiais para ferramentas de corte.

Como objetivos específicos podem ser destacados: o estudo da influência de cada carbeto na sinterização e na microestrutura da alumina, a compreensão da influência dos mecanismos de oxidação dos carbetos e da formação dos óxidos de metais de transição na sinterização. Como objetivo específico também pode ser destacado o estudo do impacto destas adições nas propriedades mecânicas dos compósitos e a utilização das informações obtidas neste estudo para a definição das etapas de produção dos compósitos e viabilização da aplicação final destes materiais como ferramenta de corte.

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e equipamentos utilizados para se alcançar os objetivos descritos neste estudo; o desenvolvimento de compósitos cerâmicos e a produção de corpos de prova para os testes das ferramentas de corte.

4 Materiais e Métodos

Para melhor discussão posterior este trabalho foi dividido em duas etapas resumidamente descritas abaixo:

- Etapa de produção de compósitos cerâmicos: esta etapa do trabalho consistiu no desenvolvimento de compósitos cerâmicos de alta resistência ao desgaste. Para atingir este objetivo foram estudadas as características iniciais das partículas de alumina e dos carbetos utilizados na produção do compósito e a influência destes parâmetros na microestrutura e consequentemente nas propriedades finais das pastilhas. Nesta etapa do trabalho também foram realizados estudos de sinterização em dilatômetro, além de estudo de métodos de produção dos corpos de prova com e sem aplicação de pressão externa durante a sinterização. Como caracterização complementar foi realizado o estudo de oxidação dos carbetos e dos compósitos em altas temperaturas em atmosfera oxidante. Para melhor compreensão do trabalho neste capítulo foram inicialmente listadas as técnicas de obtenção dos compósitos e dos corpos de prova. Por último foram descritos todos os procedimentos utilizados na caracterização dos compósitos. Dentro destes procedimentos foi inserida a etapa relacionada aos ensaios de usinagem.

- Ensaios de usinagem: estes testes foram realizados com o objetivo de determinar os principais tipos e mecanismos de desgaste do compósito selecionado para teste, tempo de vida útil e a relação entre a microestrutura e o desempenho de corte. Além disso, os testes tiveram como propósito a avaliação da viabilidade de aplicação das ferramentas no torneamento a seco de ferro fundido cinzento e ferro fundido vermicular. O primeiro, por se tratar de um material de ampla utilização, com aplicações em diversos setores industriais, o segundo justifica-se pela necessidade de materiais de ferramentas de corte com elevada inércia química, devido aos elementos de liga utilizados na formação da grafita vermicular, tais como alta concentração de Cu e Cr.

4.1 Materiais

Nesta seção são descritos os materiais utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos, assim como as características de composição química fornecidas pelos fabricantes. A matéria prima utilizada como matriz dos compósitos foi a alumina comercial CT3000 SG (ALMATIS), este material possui pureza de 99,8%. A escolha desta alumina foi realizada devido às características das partículas, por ser previamente moída pelo fabricante, e devido à baixa concentração de Na_2O_3 e CaO , Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química da alumina CT3000 SG, fornecida pelo fabricante.

<i>Compostos</i>	<i>Na_2O_3</i>	<i>Fe_2O_3</i>	<i>SiO_2</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>
<i>% em peso</i>	0,080	0,147	0,029	0,069	0,0130

Como reforço da matriz de alumina foram utilizados três carbetos de metais de transição dos grupos IV e V da tabela periódica, sendo: NbC (H.C. Starck), TaC (H.C. Starck) e TiC (H.C. Starck), escolhidos de acordo com as propriedades descritas no capítulo 2. A caracterização química dos carbetos, fornecida pelo fabricante, foi listada na Tabela 4.2. Nesta tabela os valores foram fornecidos em relação ao peso total.

Tabela 4.2: Composição química dos carbetos, fornecida pelo fabricante.

Elemento	NbC	TaC	TiC
Ctotal	11,20 %	6,20 %	19,5 %
Clivre	0,25 %	0,25%	0,15%
O	0,30 %	0,30 %	1 %
N	2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm
Al	100 ppm	100 ppm	-
Ca	100 ppm	100 ppm	100 ppm
Na	-	-	100 ppm
S	100 ppm	100 ppm	100 ppm
Si	100 ppm	100 ppm	150 ppm
Fe	1000 ppm	1000 ppm	2500 ppm
Ti	3000 ppm	3000 ppm	-
W	5000 ppm	5000 ppm	-

4.2 Processamento dos materiais

4.2.1 Produção dos compósitos

Os parâmetros de produção dos compósitos foram estabelecidos com base em estudos anteriores de compósitos de alumina com adição de NbC ^[103]. Neste estudo, a proporção de carbetos adicionados à matriz de alumina foi mantida, de acordo com os valores descritos na Tabela 4.3. Desta forma, para estabelecer a quantidade de carbetos necessária em cada composição estudada foi feito o cálculo da proporção em massa dos carbetos na matriz. Todas as matérias primas foram utilizadas como recebidas, não passando por nenhum tratamento térmico ou químico anterior à moagem.

Tabela 4.3: Códigos e composições dos materiais estudados

<i>Códigos</i>	<i>Al₂O₃</i> (% Vol.)	<i>NbC</i> (% Vol.)	<i>TaC</i> (% Vol.)	<i>TiC</i> (% Vol.)	<i>Densidade</i> <i>teórica</i> (g/cm ³)
<i>C</i>	100	-	-	-	3,98
<i>CN</i>	98,5	1,5	-	-	4,03
<i>CTa</i>	98,5	-	1,5	-	4,13
<i>CTi</i>	98,5	-	-	1,5	3,99

A densidade teórica de cada compósito foi calculada pela regra das misturas, equação F, na qual MC é a propriedade referente ao monocarbeto de metal de transição em estudo ^[104]. Os valores de densidade teórica calculados, apresentados na tabela acima, foram utilizados para cálculo das densidades obtidas após as etapas de conformação e sinterização para cada compósito.

$$\rho_{comp\acute{o}sito} = \rho_{Al_2O_3} \cdot V_{Al_2O_3} + \rho_{MC} \cdot V_{MC} \quad (F)$$

Onde: ρ : Densidade da fase

V: Volume da fase

A mistura das matérias primas foi realizada por moagem em moinho de alta energia do tipo attritor, utilizando-se frasco e esferas de alumina e haste polimérica. Na moagem a proporção em massa entre esferas e material particulado foi de 10:1. A rotação foi mantida em 400 RPM, durante 6 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Nesta etapa foi adicionado como ligante álcool polivinílico (PVA).

Após a moagem os pós foram secos em rotoevaporadora com rotação de 60 RPM e temperatura de 90°C para evaporação do álcool, as misturas foram colocadas em estufa a 120°C para garantir total secagem do material particulado obtido. Após esta etapa os materiais foram passados em peneira de aço inox com abertura de 0,044mm (325 Mesh), para a utilização em etapas posteriores. A preparação dos corpos de prova foi realizada por duas rotas; prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática para a dilatometria e sinterização sem pressão, e prensagem a quente, sem utilização de etapa prévia de prensagem uniaxial.

4.2.2 Preparação dos corpos de prova

Para a definição da melhor condição de produção de ferramentas de corte, foram realizadas duas etapas de estudo da sinterização. A primeira foi o estudo da cinética de sinterização, descrito mais detalhadamente na seção de caracterização, enquanto a segunda etapa foi o estudo comparativo entre a produção de pastilhas por prensagem a quente e por sinterização em forno convencional.

Todos os estudos de cinética de sinterização, por dilatometria, foram realizados em corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 6,5 mm e altura de 12 mm, Figura 4.1 (a). Para caracterização microestrutural e propriedades mecânicas foram compactados dois tipos de corpos de prova; em matriz cilíndrica de diâmetro 12 mm e altura 6 mm; e amostras prensadas em matriz quadrada de 15x15 mm de lado, Figura 4.1 (b). Para diminuir o atrito entre os compósitos e as paredes das matrizes foi utilizado ácido oleico nas superfícies internas. O processo de compactação foi realizado em matrizes uniaxiais de duplo efeito, utilizando prensa hidráulica e pressão de compactação de 50 MPa.

Visando tornar a distribuição das tensões ao longo dos corpos de prova mais homogênea, logo após a prensagem uniaxial as amostras foram encapsuladas e prensadas em

prensa isostática com pressão 200 MPa, por 1 min. O cálculo da densidade à verde das amostras foi realizado com as medidas de altura, lado e diâmetro medidas com micrômetro com precisão de 0,005mm e pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g.

Figura 4.1: Corpos de prova: (a) para dilatometria, (b) para os testes de sinterização sem pressão

4.2.3 Dilatometria

O estudo de cinética de sinterização foi realizado visando compreender os mecanismos envolvidos na densificação dos compósitos, e assim poder determinar as condições para a produção das ferramentas. Os estudos de sinterização foram conduzidos em dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402C, utilizando o forno e o conjunto de grafite. Este equipamento contém um controlador acoplado a um computador para registro da variação dimensional em função da temperatura e do tempo. A expansão térmica dos componentes internos do forno foi ajustada realizando-se uma curva padrão de sinterização, esta curva foi realizada com uma amostra de grafite e os parâmetros desta curva foram repetidos em todas as medidas de cinética de sinterização.

Para a realização dos ensaios, foi estabelecida uma taxa de aquecimento constante de 10°C por minuto até a temperatura de 1800°C e tempo de patamar de 10 minutos, seguido de resfriamento controlado de 20°C por minuto, todo o processo em fluxo contínuo de argônio de alta pureza.

Por dilatometria é possível medir a variação dimensional do corpo de prova em função do tempo, e simultaneamente é feito um tratamento térmico com taxa de aquecimento/resfriamento e patamar desejados, assim é possível analisar as transformações de fase com alteração de volume e coeficientes de dilatação/retração térmicos. Neste estudo a dilatometria é usada para medir a variação dimensional em função da temperatura.

Em linhas gerais, a dilatometria consiste em medir a variação dimensional do corpo de prova à medida que este é aquecido, a variação linear da amostra é medida no decorrer do processo, desta forma é possível obter o coeficiente de dilatação térmica para amostras já sinterizadas, uma curva padrão de retração em estudos de sinterização entre outros. A variação percentual do comprimento da amostra pode ser calculada pela equação G.

$$\Delta L = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \quad (G)$$

Onde: L_f = Variação de comprimento em função de T

L_0 = Comprimento inicial

Assumido comportamento isotrópico do material e considerando que não há perda de massa durante o processo, ou que esta seja desprezível, é possível calcular a variação da densidade da amostra ao longo do tempo, utilizando-se a equação H^[105].

$$\rho(t) = \frac{\left(\frac{L_0}{L(t)}\right)^3 \times \rho_0}{\rho_t} \quad (H)$$

Onde: $\rho(t)$ = densidade no instante t

L_0 = comprimento inicial da amostra

$L(t)$ = Comprimento da amostra no instante t

ρ_0 = Densidade à verde

ρ_t = Densidade teórica

Além do estudo de sinterização, a dilatometria também foi utilizada para o estudo da oxidação e da formação de fases entre os carbetos e a alumina. Neste caso os ensaios foram

conduzidos a 10°C por minuto, até 1600°C com tempo de patamar de 10 minutos em amostras à verde, sem nenhum tratamento térmico anterior. Neste estudo foi utilizado o conjunto de alumina e a calibração quanto à variação dimensional foi realizada em uma amostra de alumina densa de alta pureza, os parâmetros desta calibração foram repetidos em todos os ensaios seguintes. Foi utilizada atmosfera de ar sintético composto por 20% oxigênio e 80% nitrogênio para a realização do ensaio.

A temperatura de sinterização utilizada nos processos subsequentes foi avaliada após o ensaio de dilatometria; tendo como base os resultados obtidos foram selecionadas as temperaturas dos processos de densificação empregados.

4.2.4 Sinterização Sem Pressão

A sinterização sem pressão externa foi conduzida em forno com elemento resistivo de grafite, da marca Thermal, tipo Astro. Os corpos de prova para a sinterização foram preparados de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2.2, na geometria mostrada na Figura 4.1 (b). Foram realizados dois ensaios de sinterização, a 1500°C e a 1600°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 15°C por minuto até 400°C e 40°C ^[106] por minuto até as temperaturas de: 1500°C no primeiro teste e 1600°C no segundo teste. As amostras foram mantidas no patamar por 30 minutos. Para evitar a oxidação dos carbetos foi utilizada atmosfera de argônio, com pressão positiva de 0,14 MPa.

4.2.5 Prensagem a quente

Para a produção das amostras por prensagem a quente foram utilizados dois tipos de matrizes de grafite: para o estudo da microestrutura foi utilizada matriz cilíndrica de diâmetro de 10 mm; para a produção de corpos de prova para ferramentas de corte foi utilizada matriz quadrada com lados de 15x15 mm. Para evitar possíveis reações entre os compósitos e o grafite, o interior da matriz foi recoberto com uma fina camada de nitreto de boro em spray.

As amostras foram inseridas na matriz sem prensagem uniaxial prévia. A taxa de aquecimento utilizada foi de 15°C/ min. até 400°C, seguida de aquecimento a 40°C/min. até

1500°C por 30 minutos, esta temperatura foi selecionada considerando o efeito da pressão mecânica sobre a sinterização das cerâmicas ^[107], neste equipamento foi mantido fluxo contínuo de argônio, a pressão de 0,14MPa. Durante todo o processo foi mantida a pressão de prensagem de 20 MPa.

4.3 Técnicas de Caracterização

Nesta seção são descritos os métodos de preparação e caracterização utilizados nas amostras de matérias primas, de material particulado após a moagem e nos compósitos após os processos de sinterização, empregados em cada etapa do trabalho de acordo com os procedimentos descritos a seguir. Nesta seção estão mais detalhadas as técnicas que foram utilizadas em mais de uma etapa do trabalho.

4.3.1 Caracterização dos materiais particulados

A caracterização das matérias primas foi realizada para determinar a eficiência na moagem e homogeneização dos compósitos. Foram realizadas análises para determinar a distribuição de tamanho de partículas e da área superficial específica das matérias primas e das composições após moagem e secagem.

As medidas de distribuição granulométrica foram obtidas pelo método de espalhamento de laser, em granulômetro Cilas, modelo 1064. Para esta análise, os pós foram passados em peneira 500 mesh e desaglomerados em ultrassom, como agente dispersante foi utilizado pirofosfato de sódio. Os parâmetros de varredura utilizados foram entre 0,01 e 10 µm.

A determinação da área superficial específica da alumina antes e após moagem em atriitor, e dos carbetos como recebidos 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. O diâmetro esférico equivalente foi calculado utilizando-se a equação (I).

$$D_{esf} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (I)$$

ρ = densidade do material

S_{BET} = área superficial específica

4.3.2 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas de cada material utilizado foi realizada por difração de raios X, com medições realizadas entre 10 e 70°. Esta varredura foi empregada para os pós das matérias primas, nos compósitos após a moagem e nos carbetos após a análise termogravimétrica. Esta técnica foi utilizada também na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais sinterizados, tanto em corpos de prova após a sinterização, quanto após estudos de oxidação das amostras após sinterização. Para a determinação das fases foi utilizado o software Match®.

4.3.3 Termogravimetria

A termogravimetria é a técnica de análise térmica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da variação controlada da temperatura. Neste estudo a análise foi de grande importância para determinar a temperatura em que ocorre a oxidação dos carbetos e das misturas de pós. Nas matérias primas esta análise foi realizada apenas nos carbetos devido à necessidade inicial de estudo da oxidação, sendo consideradas desprezíveis as variações na alumina. A análise também foi realizada nas misturas de pós com a composição dos compósitos para determinar a variação de massa em função da temperatura após a moagem. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 20°C/ minuto até 1200°C, em atmosfera de oxigênio, com vazão constante de 30 ml/minuto.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização das amostras sinterizadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se equipamento da marca Philips, modelo XL 30 e microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000. Por se tratar de uma técnica versátil, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nas diversas etapas do estudo.

Esta técnica foi empregada na observação da forma e do tamanho das partículas das matérias primas e dos compósitos. Para evitar aglomeração dos pós todas as amostras foram dispersas em acetona PA e desaglomeradas com o auxílio de ultrassom, a dispersão resultante foi gotejada sobre porta-amostra de alumínio previamente polido, após a secagem as amostras foram recobertas com ouro.

4.3.5 Caracterização das amostras sinterizadas

Nesta seção são descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais após a sinterização. Foram realizadas caracterizações quanto à densidade, dureza, tenacidade à fratura, distribuição e tamanho médio de grãos.

4.3.5.1 Densidade aparente

A densidade aparente (D_A) dos compósitos foi calculada utilizando-se o princípio de Arquimedes. As amostras foram colocadas em um béquer com água destilada, a água foi fervida por duas horas para garantir o total preenchimento dos poros abertos das amostras. Para o cálculo da densidade foi utilizada a equação J.

$$D_A = \frac{M_S}{M_U - M_I} \cdot \rho_l \quad (J)$$

Onde: M_S = massa seca
 M_U = massa úmida
 M_I = massa imersa
 ρ_l = densidade do meio líquido

As medições de massa seca, úmida e imersa foram realizadas em balança analítica, com precisão de 0,0001g, neste cálculo foi utilizado o valor de densidade teórica da água, sob pressão atmosférica e temperatura de 25°C, sendo 1 g/cm³. Os valores calculados de densidade foram comparados com a densidade teórica de cada compósito para determinação da porcentagem de densidade aparente. O resultado de densidade foi utilizado como parâmetro para determinação da técnica de sinterização utilizada na produção das ferramentas.

4.3.5.2 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada em três etapas, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV), no mesmo equipamento descrito na seção 4.3.4. A primeira etapa foi realizada com o intuito de determinar o tipo de fratura dos compósitos após a sinterização, sendo também utilizada como método preliminar para determinação de tamanhos de grãos. A segunda etapa foi realizada para verificação da distribuição dos carbeto na matriz de alumina e a terceira para a contagem de tamanhos de grãos.

As superfícies de fratura foram obtidas após a realização de um pequeno entalhe transversal ao sentido de prensagem das amostras. Para isto foi utilizada cortadeira automática e um disco diamantado, as amostras foram presas em uma morsa para realização da fratura da peça. Após este processo os corpos de prova foram limpos em ultrassom, por 5 minutos e secos em estufa a 100°C por 6 horas. Todas as amostras foram coladas com uma fita de carbono sobre porta-amostras de alumínio, e recobertas com uma fina camada de ouro.

4.3.5.3 Preparação das amostras

Para a análise do tamanho e distribuição de grãos, dureza e tenacidade à fratura foi necessária a preparação da superfície das amostras. Estas foram cortadas com disco diamantado na seção transversal, utilizando cortadeira automática, da marca Buehler, modelo ISOMET 4000; embutidas em baquelite e desbastadas em dispersões de SiC com granulometria de 220 a 1000 MESH, a cada alteração na granulometria as amostras foram limpas em ultrassom. O polimento das amostras foi feito com suspensões de diamante com

diâmetro médio de partículas de 15 a 1 μm , uma mistura de álcool isopropílico e glicerina na proporção de 1:1 foi utilizada como lubrificante, o polimento foi realizado em politriz automática da marca Buehler, modelo Motopol, até obtenção de acabamento espelhado. A dispersão dos carbetos ao longo da matriz foi observada nas amostras polidas e recobertas com ouro.

4.3.6 Determinação do tamanho médio de grãos

A contagem do tamanho de grãos foi feita com auxílio de software analisador de imagens, Image Pro plus versão 6.0. O método semiautomático foi selecionado por permitir a análise de uma grande quantidade de grãos por imagem, gerando assim um maior número de medições por amostra, além de permitir a medida de grandezas como diâmetro, razão de aspecto, área e perímetro, por exemplo, em uma única imagem.

Uma vez que os métodos automáticos e semiautomáticos são altamente dependentes da qualidade da superfície analisada, o estudo da distribuição e tamanho de grãos foi feito nas amostras polidas após realização de ataque térmico ao ar, em temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização, mantidas neste ambiente por 10 minutos. É importante ressaltar que neste trabalho foi estudada a influência da adição dos carbetos no tamanho de grãos da matriz, desta forma, todo o procedimento de ataque térmico foi realizado com o objetivo de revelar os grãos de alumina, os óxidos formados dos carbetos foram então removidos. Para remover as possíveis camadas formadas e as impurezas depositadas na superfície após o ataque térmico as amostras foram levemente polidas com suspensão de diamante com diâmetro médio de partículas de 1 μm . Antes de serem recobertas com ouro as amostras foram limpas em acetona, em ultrassom por 5 minutos e secas em estufa.

Existem diversas formas para a obtenção de imagens para o estudo da microestrutura, neste caso, devido ao aumento e ao contraste necessário, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários. Com este detector foi possível determinar a diferença de relevo entre os grãos e os contornos de grãos atacados. As imagens foram obtidas aleatoriamente em 5 pontos da amostra, com aumento de 3000 vezes, e média de 100 grãos por micrografia.^[108]

Esta análise é essencialmente realizada pela detecção de regiões claras ou escuras, divididas pelas diferentes tonalidades de cinza, na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.2, pode-se perceber que nem todos os contornos de grãos ficaram bem delimitados, assim, não foi possível realizar as medições com as imagens obtidas diretamente no microscópio.

Figura 4.2: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do compósito CTi, prensado a quente, obtido após corte, polimento e ataque térmico a 1400°C

Foram necessárias etapas de tratamento de imagem, devido a dificuldade no uso de um filtro que detectasse as pequenas diferenças dos gradientes de cores dos contornos de grãos, além disso, apenas com o software surgiram problemas como a necessidade de inserção manual de contornos dos grãos que não foram totalmente delineados apenas com a utilização de filtros de imagem, além do aparecimento de objetos referentes aos pixels do contorno de grãos, Figura 4.3 (b). Sendo necessárias as inserções manuais de contornos e outros ajustes de imagem, optou-se pela utilização de uma técnica semiautomática de contagem de grãos. Para isto foram utilizadas transparências para a obtenção de uma malha de contornos de grãos, com a qual foi possível realizar a contagem de tamanho pela análise apenas das áreas em branco e totalmente fechadas, Figura 4.3(c). Nesta análise, foi realizada a medição do diâmetro médio de grão, que considera o comprimento médio dos diâmetros medidos em intervalos de 2° passando pelo centro do objeto medido. As imagens obtidas também foram utilizadas na determinação da razão de aspecto dos grãos, medida realizada pela divisão do maior diâmetro pelo menor diâmetro de cada grão.

Figura 4.3: Exemplo do processamento de imagem para medição de tamanho médio de grãos e razão de aspecto da amostra do compósito CTi obtido por prensagem a quente: a) com a aplicação de filtros do software analisador de imagens; b) com o uso de malha nos contornos de grãos

4.3.7 Dureza

Para determinação da dureza foi utilizado o método de impressão Vickers, nas amostras polidas conforme descrição da seção 4.3.5.2.1. Foi realizado teste com cargas de 3, 5, 10 e 30 kgf, para determinação da melhor carga de indentação. A carga escolhida para foi de 10 kgf, escolhida por gerar trincas suficientemente longas nos cantos da impressão, e abertura de trincas dentro do limite determinado como aceitável para medida de dureza definido pela norma ASTM para ensaio de dureza de materiais cerâmicos ^[109].

Por se tratar de testes em material compósito, foram realizadas 10 indentações em cada amostra testada. E para garantir a confiabilidade do método estatístico utilizado para comparação de dados e dos métodos de produção empregados, o ensaio de dureza foi realizado em 3 amostras de cada compósito, totalizando 30 indentações para cada material. Para a realização dos ensaios foi utilizado durômetro Buehler Macro Vickers 5112, as marcas da indentação e as trincas foram medidas no microscópio do próprio equipamento. A dureza foi calculada utilizando a equação $L^{[109]}$, com a dureza calculada em GPa.

$$HV = 0,0018544 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right) \quad (L)$$

Onde: HV: Dureza Vickers

P: Carga aplicada

d: média da medida das diagonais da impressão Vickers

4.3.8 Tenacidade à Fratura pelo Método de Impressão Vickers

A determinação da tenacidade das amostras foi realizada pelo método de impressão Vickers, a escolha deste método foi feita considerando-se como fatores: a simplicidade da técnica, a facilidade na preparação das amostras e a possibilidade de obtenção de maior quantidade de dados para estudo estatístico. Também houve dificuldade na preparação de corpos de prova por prensagem a quente para os ensaios recomendados na norma, assim, seguindo as referências que evidenciam a discrepância de valores de tenacidade obtidos por métodos distintos, foi aplicado o método da indentação em todas as amostras. ^{[110,}

^{111]} O comprimento das diagonais e das trincas foi medido no microscópio óptico do equipamento de dureza, com as medidas realizadas de acordo com a Figura 4.4. A medida das trincas foi utilizada no cálculo da tenacidade à fratura.

Figura 4.4: Formação de trincas ao redor de uma indentação Vickers

Para a escolha da equação de tenacidade foi avaliado o perfil das trincas formadas, para isto foi realizado polimento com suspensão de diamante com partículas de diâmetro 1 µm, e observação em microscópio óptico. O perfil de trinca observado foi do tipo radial-mediana, a relação de c/a também foi utilizada como base na escolha da equação. A faixa de valores obtidos para esta relação ficou acima de 2,7. Com base nestes dados foi então selecionada a equação de Anstis^[112] (M), ajustada para valores de c/a maiores do que 2.

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

onde: K_{Ic} : Tenacidade à fratura

E: Módulo de elasticidade

H: Dureza

P: carga aplicada

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

4.3.9 Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados obtidos foi avaliada utilizando o teste T – Student com nível de significância de 5%. Este método foi utilizado no teste de hipótese de médias iguais entre as amostras com reforço particulado e a amostra de alumina sem carbetos, visando avaliar quantitativamente os efeitos dos carbetos sobre a alumina, e o cálculo foi efetuado utilizando-se o software Microsoft Excel 2007.

4.4 Produção das ferramentas de corte

Após determinadas as condições de produção, as ferramentas foram preparadas por prensagem a quente a 1500°C/ 30 minutos em atmosfera de argônio, prensadas na forma de pastilhas quadradas com lados de 15x15x6mm. Para os ensaios de usinagem as ferramentas foram retificadas até a geometria com 12,7x 12,7x4 mm e chanfro de 0,2mm com 20° de

inclinação nas arestas ^[113]. O trabalho de retífica foi realizado pela empresa Rolltécnica, localizada em São Paulo, a rugosidade média das ferramentas foi $Ra=1,45$.

Figura 4.5: Ferramentas de corte produzidas com o compósito Al_2O_3/NbC

4.5 Ensaios de Usinagem

Os testes de usinagem foram realizados no USICON - Laboratório de Usinagem e Comando Numérico Supervisor, na Universidade Federal de Santa Catarina. Foram utilizadas as ferramentas produzidas com o compósito Al_2O_3/NbC . Os parâmetros de teste foram determinados para comparação com experimentos de usinagem de alta velocidade – HSM (*high speed machining*), realizados no laboratório, o ensaio foi chamado de condição 1. Para o ensaio denominado condição 2 os parâmetros de corte foram determinados baseados na norma ISO 3685 ^[113] ambos sem utilização de fluido de corte. Os parâmetros de ensaio, como velocidade de corte, profundidade, avanço e o material usinado foram agrupados na Tabela 4.4.

Além das ferramentas relativas a este trabalho foram utilizadas duas ferramentas comerciais da marca Sandvik-Coromant para comparação de desempenho, sendo uma ferramenta de metal duro com recobrimento de Al_2O_3 e TiN, e uma ferramenta cerâmica comercial de Nitreto de Silício sem recobrimento.

Tabela 4.4: Condições de corte utilizadas nos ensaios

	Velocidade de corte V_c (m/min.)	Profundidade A_p (mm)	Avanço f (mm/rot)	Material usinado	Ferramentas Testadas
Condição 1 (HSM)	1200	1,5	0,5	Ferro fundido Cinzento	Al_2O_3+NbC Si_3N_4
Condição 2	200	1,5	0,5	Ferro fundido Vermicular	Al_2O_3+NbC Si_3N_4 Metal Duro

A seleção do material usinado nestes ensaios foi feita com base em estudos anteriormente realizados pelo grupo de usinagem da UFSC ^[114]. Foi escolhido então o ferro fundido cinzento de matriz perlítica classe FC-300 e o ferro fundido vermicular de matriz perlítica classe FC-450. Com o intuito de evitar vibrações, quebra precoce das ferramentas e garantir maior reprodutibilidade dos testes os corpos de prova foram previamente usinados para remoção de óxidos e outras impurezas presentes na superfície bruta de fusão, Figura 4.6.

Figura 4.6: Geometria da peça usinada

A determinação da vida útil da ferramenta foi realizada com base no desgastes das superfícies de contato entre peça, ferramenta e cavaco. Por se tratar de um processo dinâmico entre duas superfícies, existem diversas forças envolvidas durante o corte, Figura 4.7. Visando

a determinação de um critério de parada do ensaio as medições do desgaste foram feitas no flanco da ferramenta de corte, realizadas a cada passe (ciclo de corte).

Figura 4.7:Esquema simplificado do processo de torneamento

O critério de parada do ensaio foi realizado de acordo com medições de desgaste do flanco principal da ferramenta, o critério utilizado foi a largura média do desgaste de flanco VB, com a medição realizada em microscópio óptico, e valor de $VB=0,3$ mm, de acordo com a determinação estipulada na norma para ensaios de ferramentas de corte, conforme Figura 4.8. [113].

Figura 4.8:Representação da ferramenta de corte onde: a) Superfícies de ferramentas de corte, (b) Esquema para medição do desgaste de flanco [baseado em ¹¹³]

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a caracterização das matérias primas e dos compósitos, e o estudo de sinterização da alumina realizado com o objetivo de compreender a influência dos carbeto no processo de densificação e na microestrutura da alumina utilizando diferentes parâmetros de sinterização, visando a definição das melhores condições de preparação de amostras para produção ferramentas de corte utilizando os compósitos desenvolvidos neste trabalho.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das matérias primas

A caracterização das matérias primas foi dividida em duas partes devido às técnicas utilizadas para cada classe de materiais, para a alumina, por ser a fase majoritária procurou-se caracterizar as partículas e determinar o efeito da moagem. Nos carbetos o foco principal foi o comportamento de oxidação.

5.1.1 Caracterização da alumina

A alumina comercial foi utilizada sem nenhum tratamento prévio de moagem e homogeneização na preparação dos compósitos, toda a alumina misturada aos compósitos foi utilizada como recebida. A etapa de moagem em attritor foi realizada conforme descrito na seção 4.2.1, com a realização da moagem de uma amostra de alumina sem aditivos utilizada como padrão, denominada amostra C.

A eficiência da moagem foi medida comparando-se a alumina como recebida e a amostra C, os resultados foram agrupados na

Tabela 5.1, na qual se constata que a moagem promoveu a redução de mais de 70% no diâmetro médio da alumina, esta redução foi acompanhada por uma diminuição de partículas grosseiras, o que tornou a distribuição da alumina mais homogênea. Esta moagem também ajudou a reduzir a quantidade de aglomerados e agregados provenientes do processo de produção da alumina, que pode ser confirmada com as micrografias dos pós de alumina antes, Figura 5.1 (a) e após a moagem em attritor, Figura 5.1 (b).

Tabela 5.1: Tamanho de partículas dos pós de alumina como recebido (CT3000) e após moagem em attritor (C)

	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
CT3000	0,19	0,83	8,88	2,61
C	0,09	0,46	1,50	0,65

Uma terceira forma de mostrar a eficiência do processo de moagem foi a medição de área de superfície específica, seguida do cálculo do diâmetro esférico equivalente, Tabela 5.2, na qual se observa que a área de superfície aumenta significativamente com a moagem em attritor da amostra de alumina.

Figura 5.1: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina: a) como recebido, b) após moagem em attritor

Tabela 5.2: Área de superfície específica e diâmetro esférico equivalente calculado pelos valores obtidos após ensaio de BET

	Área de Superfície Específica (m ² /g)	Diâmetro esférico equivalente (µm)
CT3000	1,59	0,95
C-móida	11,25	0,13

5.1.2 Caracterização dos carbetos

As curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias primas foram obtidas conforme procedimento descrito na seção 4.3.1, esta análise preliminar foi necessária para determinar a diferença de tamanho de partículas entre a matriz e os diferentes reforços escolhidos. Os resultados obtidos foram agrupados e podem ser vistos na Figura 5.2.

Figura 5.2: Curva normal de distribuição de tamanho de partículas das matérias primas, obtida pelo método de espalhamento de laser

Na Figura 5.3, na qual se visualiza a morfologia das partículas, é possível observar a presença de aglomerados de partículas nos carbetos, além da presença de partículas de granulometria mais grosseira nas amostras de carbeto de tântalo Figura 5.3(b) e carbeto de titânio Figura 5.3(c), compatível com a amplitude de distribuição verificada, no gráfico de distribuição granulométrica.

Figura 5.3: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura dos pós de partida (a) NbC, (b) TaC, (c) TiC

Além da morfologia também foram necessárias mais informações sobre os carbetos utilizados, a análise termogravimétrica das matérias primas foi feita para avaliar o comportamento de oxidação, com isto foi possível determinar alguns parâmetros do processo de produção e caracterização dos compósitos, como por exemplo, o tipo de atmosfera a ser utilizada na sinterização e a condições de ataques térmicos. Para esta análise foram considerados os valores fornecidos da quantidade de carbono nos carbetos, considerando a estequiometria da estrutura e a informação sobre o carbono livre fornecida pelo fabricante, descrita na Tabela 4.2, seção 4.1.

O ganho de massa e a transformação de fase oriundos do processo de oxidação podem ser descritos por duas equações de formação, uma relacionada às amostras de carbetos refratários NbC e TaC, equação N, na qual as fases formadas são, respectivamente, Nb_2O_5 e

Ta₂O₅; e outra relacionada ao carbetos de titânio, na qual a fase mais estável é o TiO₂, equação O.

A oxidação foi estudada mais aprofundadamente, considerando os mecanismos de cinética de oxidação dos carbetos à alta temperatura propostos por Gozzi *et al.*^[115,116] a hipótese adotada é de que a oxidação deste carbetos segue mecanismos semelhantes que independem do tipo de metal do qual é composto o carbetos. O mecanismo proposto indica que o consumo de oxigênio pelas amostras de NbC, TaC e TiC é feito inicialmente pela saturação dos sítios intersticiais e vacâncias de C, com oxigênio, considerando também a adsorção de oxigênio, por se tratar de amostras particuladas. Este comportamento pode ser relacionado ao relacionado à primeira subida da curva derivada (em vermelho).

O consumo de carbono na amostra e a baixa variação inicial de massa dos carbetos indica que esta reação ocorre por um mecanismo de reação gás-sólido, no qual um dos produtos é o CO₂ liberado na forma de gás, comportamento relacionado à diminuição da massa. Além disso, para completar e equilibrar a reação de oxidação deve ocorrer uma substituição dos sítios de carbono por oxigênio para a formação dos óxidos.

Desta forma as curvas observadas podem ser divididas em três estágios, cujas temperaturas foram determinadas de acordo com a intersecção das retas tangentes às curvas das derivadas. O primeiro estágio, relacionado ao início da absorção de oxigênio tem início a aproximadamente 450°C para o NbC, ~680°C para o TaC e ~430°C para o TiC. No segundo estágio pode ser observada a , de estabilização ou início da substituição dos sítios de carbono,

Figura 5.4: Curvas de termogravimetria (preto) e sua derivada DTG (vermelho) realizadas a 10°C/min. em atmosfera dinâmica de O₂ de amostra de material particulado sendo: (a) NbC, (b)TaC, (c) TiC.

Os difratogramas de raios X foram realizados para determinar as transformações de fases cristalinas, no início e no final da análise termogravimétrica dos carbetos, Figura 5.5. Foi confirmado que após aquecimento até 1200°C em atmosfera oxidante a transformação dos carbetos ocorre de forma completa, resultando nos óxidos descritos de acordo com as equações N e O.

Figura 5.5: Difração de raios X dos carbetos antes e após termogravimetria a 1200°C

Os resultados obtidos foram utilizados como base para a determinação de temperatura de ataque térmico e como base para a teoria utilizada nos resultados obtidos de sinterização.

5.2 Caracterização das misturas de pós

Após a moagem os materiais particulados com as composições dos compósitos foram caracterizados da mesma maneira que as matérias primas, os resultados obtidos para tamanho de partículas mostram que após a moagem todos os materiais possuem distribuição semelhante de tamanho de partícula. Isto significa que para esta análise a quantidade de material adicionada à alumina provocou pouca variação no tamanho médio de partículas, principalmente afetado pela grande quantidade de alumina. O final da curva normal de distribuição de tamanho de partículas mostra a existência de partículas com granulometria superior a $4\mu\text{m}$ apenas nos compósitos, este resultado evidencia que a moagem não foi eficiente na quebra de partículas grosseiras dos carbetos.

Figura 5.6: Distribuição de tamanhos de partículas dos compósitos e da alumina, obtida pelo método de espalhamento de laser.

A morfologia dos materiais particulados após a moagem pode ser verificada na Figura 5.7. Em todos os compósitos a distribuição e a morfologia das partículas se mantiveram semelhantes à distribuição da alumina após moagem em attritor.

Figura 5.7: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura dos pós de compósitos (a) C, (b) CN, (c) CTa, (d) CTi

O teste de oxidação foi feito nos materiais particulados com a composição dos compósitos e na amostra de alumina para comparação da influência da alumina na variação de massa dos compósitos. Na Figura 5.8 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas, em todas as amostras a variação foi menor do que 1,0% em massa, com estágio inicial de perda de massa até 250°C. Na amostra C a perda de massa contínua durante

o ensaio, atingindo até 0,75% da massa da amostra que foi atribuída à saída de ligante e possível contaminação do pó com material da haste polimérica utilizada na moagem.

Nos compósitos as curvas podem ser divididas em três partes, inicial na qual é detectada a perda de massa, uma região intermediária na qual não ocorre variação ou inicia-se o ganho de massa e etapa final na qual se detecta uma pequena perda. A etapa inicial ocorre e continua até perda de massa de aproximadamente 0,5% em todos os compósitos, mesmo comportamento detectado na alumina, indicando que esta variação está relacionada ao processamento, podendo ser explicada pela degradação de ligantes ou polímeros provenientes da moagem.

Para detectar o ganho posterior foi considerada como temperatura de início a temperatura medida da base da menor perda de massa medida, a partir da qual a amostra estabiliza ou começa a ganhar massa, essas temperaturas foram de $\sim 550^{\circ}\text{C}$ no compósito CN, $\sim 670^{\circ}\text{C}$ no CTa e $\sim 530^{\circ}\text{C}$ para o compósito CTi. Este comportamento ocorre de forma semelhante ao comportamento detectado nos carbetos separadamente, no qual o ganho de massa ocorre por saturação do consumo de oxigênio e a perda por liberação de CO_2 . Vale lembrar que nestas amostras a porcentagem total de carbono, livre e na estrutura, representa 0,3% da massa de todos os compósitos, assim, a variação total resultou em 0% nos compósitos CN e CTa e -0,25% no compósito CTi. Os resultados obtidos mostram que todas as amostras testadas tem estabilidade para aplicação em temperaturas até 600°C , com pequena diferença entre os compósitos estudados.

Figura 5.8: Curva TG (preto) e sua derivada DTG (vermelho) obtidas a 10°C/min. e sob atmosfera dinâmica de O₂ de amostra particulada de (a) C, (b) CN, (c) CTa, (d) CTi.

Foram realizadas análises por difração de raios X para verificar as fases presentes,

Figura 5.9. Foram encontradas, além da alumina Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e TiO_2 , mesmas fases formadas quando os carbetos são oxidados separadamente. Considerando as hipóteses de oxidação feitas anteriormente a influência da alumina neste ensaio tem como papel inicial a diminuição da proporção de superfície disponível para oxidação, ou seja, em meio às partículas de alumina a oferta de oxigênio disponível para os carbetos é diminuída.

Figura 5.9: Difração de raios X dos compostos após termogravimetria a 1200°C

5.3 Dilatometria

Para avaliar a cinética de sinterização dos compósitos produzidos foram feitos ensaios de dilatometria em todos os compósitos após a prensagem, conforme descrito na seção 4.2.3, os resultados obtidos estão na Figura 5.10. Os gráficos mostram comportamentos distintos em cada compósito.

É conhecido que a adição de carbetos na matriz dificulta a sinterização, estudos mostram que com a presença de partículas inertes é necessária a utilização de maiores temperaturas de sinterização para a densificação dos compósitos em relação à temperatura utilizada para a densificação da alumina sem carbetos ^[117, 118]. Como um primeiro efeito pode se considerar que a adição de partículas de carbeto provoca diminuição na retração dos compósitos. Este comportamento foi verificado para o NbC e para o TiC. A primeira hipótese é a de que para adições desta natureza possa ocorrer o mecanismo de ancoramento da microestrutura, no qual a mobilidade dos grãos da matriz durante a sinterização é afetada mecanicamente pelas partículas de carbetos, efeito que de uma forma geral, independe do tipo de carbeto, sendo verificado com adições de SiC, TiC e NbC ^[61, 103, 117, 118,], por exemplo.

Com base no conceito de ancoramento, foi feita a derivada da curva de retração, Figura 5.11 para a determinação da taxa de retração e da temperatura na qual a retração foi máxima. O início da retração e a máxima retração ocorreram a temperaturas próximas entre todas as amostras. Com início da retração a 1000°C e taxa máxima de retração entre 1380°C e 1390°C. Nesta curva a principal diferença observada é temperatura de final de sinterização,

A curva de taxa de retração também evidencia que a adição do NbC diminui a taxa com a qual o compósito CN retrai e retarda e o término da sinterização. A adição de TaC e TiC tiveram pouca influência sobre a taxa de retração mas também foram exigidas mais altas temperaturas para o término da retração. Neste gráfico é mostrado que mesmo com uma variação baixa a adição de TaC auxilia na taxa de retração da alumina, efeito que ocorreu apenas no compósito CTa.

Figura 5.10: Variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio

Figura 5.11: Taxa de variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da amostra de alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio

Para determinar em que estágio ocorre os efeitos de sinterização foi traçada a curva de densidade em relação à retração alcançada, Figura 5.12. Por este gráfico é possível verificar que o comportamento no estágio inicial de sinterização se mantém constante em todas as amostras estudadas, a principal diferença entre os carbetos ocorre no final da sinterização.

Nos estágios finais o comportamento de densidade se mantém constante entre a amostra C e a amostra CTa, mas há queda na taxa de densificação em relação à amostras CN e CTi.

Figura 5.12: Taxa de variação dimensional em função da densidade dos compósitos e da amostra de alumina sinterizados a 1800°C em atmosfera de argônio

Foram realizadas difrações de raio x para determinar as fases presentes após a sinterização dos compósitos em dilatômetro, Figura 5.13. Os resultados obtidos por difração de raios X revelam apenas as fases inseridas nas misturas de pós, ou seja, alumina e carbetos. Não havendo nenhum pico indicativo de formação de fase cristalina, tais como oxidação dos carbetos ou a reação entre óxidos.

Figura 5.13: Difração de raios X dos compósitos após sinterização em atmosfera de argônio

Uma hipótese adotada para tentar explicar a ocorrência da melhor sinterização do compósito CTa em relação à alumina foi a oxidação dos carbetos, embora o sistema do forno tenha sido preenchido com gás inerte, a câmara de sinterização pode ser considerada um ambiente não estanque no qual pode haver oxigênio, sobretudo em meio ao material prensado. Se considerada esta hipótese pode ocorrer a formação de uma superfície de Ta₂O₅ ao redor das partículas de tântalo, de acordo com o processo de oxidação do TaC descrito na seção 5.1. Essa hipótese de formação de óxidos foi testada para todos os compósitos.

Para aprofundar a compreensão dos fenômenos envolvidos na sinterização destes compósitos foram realizados testes de sinterização com atmosfera de ar sintético (80% N₂ e 20% O₂), os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.14. A sinterização foi realizada

com essa mistura de gases para aumentar as condições de oxidação dos carbetos durante a sinterização, facilitando deste modo a detecção de fenômenos como a temperatura de formação dos óxidos nos compósitos e a expansão da estrutura referente a este processo de oxidação.

Figura 5.14: Variação dimensional em função da temperatura dos compósitos sinterizados a 1600°C em atmosfera de ar sintético

Com a curva de variação dimensional obtida foi possível detectar a elevada expansão da amostra CN, provocada pela dilatação do carbetos durante a oxidação, não sendo possível realizar medições posteriores, pois o ensaio foi interrompido por perda de integridade da amostra.

Com os resultados desta dilatométrica também foi possível observar o início da expansão das amostras nas temperaturas próximas às temperaturas de oxidação dos respectivos carbetos. Com os carbetos de tântalo e titânio a expansão seguida de retração das amostras totalizando 14,9% no final da sinterização da amostra CTi e 16,1% para a amostra CTa, a retração de amostras contendo Ta foi maior do que a amostra C, de 15,8% . Neste ponto do estudo foi possível observar tendências semelhantes às ocorridas na sinterização com

atmosfera de argônio, o compósito CTi teve início da sinterização a temperaturas mais baixas e queda na retração comparada à alumina sem aditivos. As perdas de massa calculadas nos compósitos foram de 1,78% na amostra C, 1,13% na amostra CTa e 0,98% na amostra CTi.

As temperaturas de máxima expansão e máxima retração foram mais facilmente observadas no gráfico de taxa de retração dos compósitos, Figura 5.15. Neste gráfico pode ser observado que a expansão máxima ocorre em temperaturas acima da medida para oxidação dos carbetos, 720°C no compósito CTa e 580°C no compósito CTi. Com o avanço da temperatura é observado que as taxas de retração com as adições de TaC e TiC foram até três vezes superiores à alumina sem carbetos, o que mostra comportamento semelhante aos aditivos de sinterização comumente utilizados na sinterização da alumina.

Figura 5.15: Taxa de variação dimensional em função da temperatura dos compósitos e da alumina sinterizados a 1600°C em atmosfera de ar sintético

Para confirmar a oxidação dos carbetos foram realizadas análises de difração de raios X das amostras, Figura 5.16 após a dilatometria em ar sintético. Nestes difratogramas foi detectada a alumina e fases como $AlNbO_4$ e $AlTaO_4$, do tipo espinélio, nos compósitos CN e

CTa, respectivamente, sem a detecção dos pentóxidos. Para o compósito CTi foi observado o óxido de titânio, mas nenhuma fase que evidencie solução sólida entre Ti e Al.

Figura 5.16: Difração de raios X dos compósitos após sinterização ao ar

Considerando que há formação de óxidos existem duas possibilidades para o comportamento de adições que auxiliam na retração da alumina, a primeira envolve a formação de uma fase líquida na faixa de temperatura de sinterização do compósito ou a formação de solução sólida entre a alumina e o óxido de metal de transição.

Os efeitos de aditivos ou impurezas na forma de óxido na densificação e crescimento de grãos da alumina podem ser descritos por diversos mecanismos, que em geral entram em um dos casos propostos por Coble.^[96] Com a segregação do material nos contornos de grãos e

pontos triplos a mobilidade do contorno é reduzida por efeito de arraste de soluto, que faz com que os poros se movimentem junto com a superfície dos grãos. O aditivo ou impureza pode entrar em solução sólida, de acordo com a compatibilidade com a estrutura cristalina da alumina, no caso do MgO a solução sólida, 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 o crescimento de grãos inicie. Se o limite de solubilidade é ultrapassado forma-se MgAl_2O_4 , que previne o crescimento anormal de grãos.

Para confirmar estes efeitos os diagramas de fase foram analisados separadamente considerando a formação de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e TiO_2 . No diagrama de fases disponível entre a alumina e o pentóxido de tântalo Figura 5.17, verifica-se a maior probabilidade de ocorrência de fase líquida acima dos 1600°C , abaixo desta temperatura são mostradas ao menos quatro possibilidades de formação de solução sólida entre os dois óxidos. Com a formação de uma camada de Ta_2O_5 este material poderia agir como um aditivo de sinterização, se em fase líquida facilitando o rearranjo das partículas nos estágios iniciais de sinterização e em solução sólida pode agir da mesma forma que agem outros aditivos óxidos.

Figura 5.17: Representação esquemática das fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

Nesta amostra a solução sólida é mostrada pela difração de raios X, Figura 5.16. A evidência de formação de fase líquida nestas condições de ensaio é mostrada na Figura 5.18,

na qual pode ser observado o molhamento dos grãos da alumina pelo óxido de tântalo, fase clara indicada por setas.

Figura 5.18: Micrografias da superfície após polimento da amostra CTa sinterizada ao ar

Para tentar explicar a diferença de efeito entre os carbetos, a mesma hipótese de oxidação foi adotada para o compósito com adição de NbC. No diagrama de fases da Al_2O_3 - Nb_2O_5 , Figura 5.19, é mostrado que pode ocorrer a formação de duas soluções sólidas de Al, Nb e O. Em estudos realizados por Hsu *et. al.* ^[119,120] no qual foi avaliado o uso de Nb_2O_5 como aditivo de sinterização da alumina, foi mostrado que em todos os casos há a formação da fase AlNbO_4 , e que este óxido contribuiu para a densificação da alumina em temperaturas mais baixas do que a alumina sem aditivos. Esta fase também foi observada no trabalho realizado por Kong *et. al.* ^[121] sobre o estudo da adição de diferentes pentóxidos na sinterização da mulita, no referido trabalho foi verificada também a eficiência da adição do Ta_2O_5 e com efeito semelhante à adição de Nb_2O_5 , no qual é formada uma fase de AlTaO_4 acima de 1200°C . Nas amostras estudadas durante este trabalho de doutorado o efeito do Nb_2O_5 não pôde ser verificado, pois a expansão provocada durante a oxidação do NbC modifica a geometria da amostra, sendo necessário algum mecanismo de prensagem ou contenção para que não ocorra perda total da sua integridade.

Figura 5.19: Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Na amostra CTi não foi verificada a formação de solução sólida, o que é confirmado pelo diagrama de fases entre o TiO_2 e a alumina, Figura 5.20.

Figura 5.20: Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

5.4 Testes de sinterização

Após a dilatometria foram estudados dois possíveis métodos de produção de amostras, utilizando sinterização convencional em forno com resistência de grafite ou utilizando prensagem a quente, os dois ensaios foram realizados em fornos com atmosfera inerte de argônio, conforme descrito na seção 4. Os resultados de efeito na microestrutura foram discutidos primeiro em função do método de sinterização utilizado, para depois ser realizada uma comparação entre os métodos. Com as comparações efetuadas os ensaios mecânicos foram discutidos com comparativos entre os dois métodos.

5.4.1 Sinterização sem pressão

O teste inicial em forno de resistência de grafite foi realizado com base nos resultados obtidos de dilatometria. Foram utilizadas temperaturas acima da máxima de sinterização medida para todos os compósitos e para a alumina. O teste inicial foi realizado a 1500°C por 30 minutos, os resultados insatisfatórios de densidade levaram à realização de outra sinterização a temperatura de 1600°C, os resultados foram agrupados na Tabela 5.3. Com a temperatura de 1500°C nenhuma amostra atingiu a densidade acima de 89% o que indica alta incidência de porosidade aberta, tornando as amostras inadequadas para testes posteriores. No teste realizado a 1600°C todas as amostras tiveram valores de densidade acima de 91% da densidade teórica, estas amostras foram utilizadas nos testes posteriores.

Avaliando cada compósito separadamente e comparando com a alumina, pode ser observado que nesta sinterização as adições de NbC e de TiC atrapalham a sinterização do compósito. A maior densidade final do compósito CTa indica que esta fase age como um aditivo auxiliar da sinterização, considerando apenas a sinterização no na presença de fase líquida, o que indica que os mecanismos existentes nesta sinterização podem ser semelhantes aos medidos na dilatometria.

Tabela 5.3: Densidade aparente dos compósitos após sinterização sem pressão, medida pelo método de Arquimedes

Amostra	Densidade (%Dt)	
	1500°C	1600°C
C	87,5±0,4	94,1±0,1
CN	88,8±0,3	93,8±1,4
CTa	85,0±0,3	95,6±0,6
CTi	83,5±1,0	91,4±0,3

A caracterização microestrutural destas amostras foi realizada em duas partes, fratura e contagem de grãos após ataque térmico. Na Figura 5.21 são mostradas imagens de superfície de fratura das amostras após a sinterização a 1600°C. Na amostra C, Figura 5.21(a), é verificado uma mistura entre fratura transgranular e intergranular. Com predominância de fratura transgranular em todas as amostras de compósito. Nas amostras CN e CTa o modo de fratura foi predominantemente intergranular, sem aparecimento de fratura transgranular, na Figura 5.21 (b) e (c). Na amostra CTi o principal modo foi intergranular com aparecimento de pontos com ocorrência de fratura transgranular, Figura 5.21 (d).

A diferença no comportamento de fratura em relação aos compósitos pode ser relacionada a mudanças no contorno de grãos e ao controle da microestrutura. Considerando-se a primeira hipótese as implicações dos efeitos das adições podem ser relacionadas à presença de grãos de carbeto na região do contorno de grãos. Estes carbeto podem promover dissipação da energia da trinca por mecanismos de deflexão. Pela teoria, quando uma trinca se aproxima de um grão de reforço a tendência é que ocorra mudança no caminho da trinca, esta mudança promove principalmente aumento da tenacidade à fratura.^[122] O desvio promovido pelos carbeto faz com que a trinca se dissipe mais facilmente pela região do contorno, desta forma promovendo a mudança do modo de fratura em relação à amostra C. Em uma segunda hipótese a mudança no modo de fratura está relacionada ao tamanho de grãos da alumina, neste caso, com a redução do tamanho de grãos a trinca se propaga mais facilmente na região de contorno, para comparar os mecanismos foi necessário realizar a medição de tamanho de grãos das amostras. A terceira hipótese para a mudança no modo de fratura é a mudança da

energia na região de contorno de grãos ^[123], pela presença de fases cristalinas em solução sólida ou pela formação de líquido, que torna os contornos de grãos dos compósitos de alumina mais frágeis do que a amostra C.

Figura 5.21: Superfície de fratura das amostras obtidas por sinterização sem pressão: a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

A medição do tamanho de grãos foi realizada em amostras polidas após ataque térmico, Figura 5.22. Nas imagens obtidas são mostradas amostras com microestrutura homogênea e sem a evidência de crescimento anormal de grãos da alumina e dos compósitos. Nestas micrografias foi verificado o menor tamanho de grãos do compósito CN, em relação às outras amostras. Nesta sinterização houve crescimento irregular de grãos nos compósitos CTa e CTi, comportamento não verificado na amostra sem aditivos.

Para este teste de sinterização é possível que o efeito de ancoramento como mecanismo de controle microestrutural da alumina seja diminuído pela pouca quantidade de carbetos utilizada, sendo combinado a outros efeitos das adições de carbetos na microestrutura da alumina.

Figura 5.22: Micrografias da superfície após ataque térmico das amostras processadas por Sinterização sem pressão a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

Para uma comparação mais precisa as medições de tamanho de grãos deste ensaio foram agrupadas na Figura 5.23, confirmando que neste ensaio o menor tamanho de grãos foi obtido na amostra CN e que houve crescimento de grãos nos compósitos CTa e CTi., com a presença de grãos maiores do que a média obtida nos grãos de alumina sem carbetos.

A diferença observada no tamanho de grãos do compósito CN e dos compósitos CTa e CTi indicam que nestas condições da adição de NbC tem efeito de ancoramento, e que as adições de TaC e TiC alteram a mobilidade dos grãos da alumina, esta alteração pode ser relacionada ao comportamento de oxidação observado, no qual a presença de Ta_2O_5 e TiO_2 auxiliam na retração da alumina. Em trabalho apresentado por Kong *et.al*^[121] foi verificado que a presença de óxidos de metais de transição favorece o crescimento de grãos da alumina, já em trabalho realizado por Horn *et.al*^[124] com alumina dopada com TiO_2 , foi mostrado que o crescimento anisotrópico ocorre dentro de concentrações deste óxido de até 0,6% em massa.

Figura 5.23: Gráfico com a frequência cumulativa do tamanho médio de grãos das amostras processadas por Sinterização sem pressão

Na Tabela 5.4 é possível verificar que neste tipo de sinterização não houve diferença na razão de aspecto e no tamanho de grãos das amostras, com ou sem adição de carbetos. Deste modo as mudanças no modo de fratura podem ser atribuídas diretamente aos mecanismos de deflexão da trinca e mudanças na composição da região de contornos de grãos provocados pelos carbetos.

Tabela 5.4: Razão de aspecto das amostras Sinterização sem pressão

Amostra	Sinterização sem pressão
C	$1,87 \pm 0,74$
CN	$1,74 \pm 0,59$
CTa	$1,85 \pm 0,94$
CTi	$1,85 \pm 0,66$

5.4.2 Prensagem a quente

A prensagem à quente foi realizada nas amostras em sinterização a 1500°C com patamar de 30 minutos, conforme descrito na metodologia. A densidade obtida por esta técnica foi superior à sinterização sem pressão. Neste caso é adicionada uma variável ao sistema, pois a pressão externa auxilia na eliminação dos poros da microestrutura. Neste ensaio a maior densidade medida foi a do compósito CTa, mas houve pouca variação em relação aos demais compósitos, portanto, considerando apenas o desvio padrão obtido na medição não pode ser considerado que houve diferença na densificação entre as amostras C e os compósitos CN, CTa e CTi. Este comportamento indica que na prensagem a quente os mecanismos propostos de ancoramento e oxidação são minimizados pela ação da pressão externa.

Tabela 5.5: Densidade aparente dos compósitos após prensagem a quente, medida pelo método de Arquimedes

Amostra	Densidade (%Dt)
	Prensagem a quente
C	$98,6 \pm 1,0$
CN	$99,2 \pm 0,5$
CTa	$99,3 \pm 0,6$
CTi	$98,8 \pm 1,0$

Na Figura 5.24 são apresentadas as micrografias dos compósitos CN e CTa, polidos após a prensagem a quente, é possível observar a distribuição homogênea dos carbeto na da matriz de alumina, assim como a presença de poros e nas amostras. A distribuição observada indica que a etapa de mistura teve boa eficiência na homogeneização dos carbeto, que nestas micrografias são as fases mais claras, dispersas na matriz de alumina, que neste caso é a fase mais escura e contínua.

Figura 5.24: Superfície das amostras polidas e sem ataque térmico obtidas por prensagem a quente a) CN, b) CTa

Na Figura 5.25 são apresentadas as micrografias de fratura das amostras dos compósitos. Neste estudo houve apenas mudança na proporção do modo de fratura entre intergranular e transgranular, havendo aumento da proporção de fratura intergranular nos compósitos em relação à alumina sem aditivo. Comparando apenas os efeitos dos carbeto na mudança no modo de fratura, este feito pode ser explicado pelos mecanismos abordados anteriormente de modificação da região de contornos de grãos devido à adição de carbeto. Assim, mesmo que em pouca quantidade, os carbeto fornecem um mecanismo modificação microestrutural que diminui a ruptura dos grãos da alumina.

A diferença na microestrutura também foi estudada para as amostras preparadas por prensadas a quente, um dos objetivos foi determinar se as mudanças no modo de fratura foram promovidas pela diferença de tamanho de grãos das amostras.

Figura 5.25: Superfície de fratura das amostras obtidas por sinterização sem pressão a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi e por prensagem a quente, e) C, f) CN, g) CTa e h) CTi

Em uma análise qualitativa do efeito da adição dos carbeto nas amostras preparadas por prensagem a quente a presença dos carbeto promoveu mudanças na forma dos grãos de alumina, proporcionando uma microestrutura mais uniforme e com grãos mais equiaxiais, Figura 5.26. A diferença na distribuição de grãos fica visível quando comparadas às distribuições obtidas entre as amostras C e CN. No comparativo do efeito dos carbeto a adição de TaC teve maior influência na redução do tamanho de grãos da alumina em relação às amostras CN e amostra CTi. Esta mudança pode estar relacionada ao controle microestrutural proposto ao ser discutido o efeito do TaC na sinterização da alumina.

Figura 5.26: Micrografias após ataque térmico das amostras prensadas a quente a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

Para realizar uma comparação quantitativa da mudança de tamanho de grãos nos diferentes compósitos foi feita a contagem de tamanho de grãos. Os resultados das médias de diâmetros são mostrados na Figura 5.27. Nesta figura é possível verificar que para todas as adições de carbeto houve aumento significativo do diâmetro médio de grãos, na qual 50% dos grãos da amostra C tem até $1,0\ \mu\text{m}$ de diâmetro, enquanto no compósito CTa o valor foi de $1,25\ \mu\text{m}$ e nos compósitos CN e CTi o valor está próximo de $1,5\ \mu\text{m}$. Esta diferença na distribuição de tamanhos de grãos é um indício dos tipos de mecanismos propostos na dilatometria, com esta nova variável a formação de solução sólida ou de um filme líquido nas temperaturas de sinterização seriam favoráveis ao escorregamento entre contornos e aos mecanismos de difusão em altas temperaturas, o que explica o maior tamanho de grãos das amostras CN, CTa e CTi, e a predominância de crescimento anisotrópico de grãos na amostra C.

Figura 5.27: Gráfico com a frequência cumulativa do tamanho médio de grãos das amostras prensadas a quente

Para comparar as mudanças da geometria das amostras foram realizadas as medições da razão de aspecto dos compósitos, com as médias agrupadas na Tabela 5.6. Com esta razão foi possível verificar o maior crescimento anisotrópico de grãos da alumina. Estes resultados indicam que a adição de carbetos tem pequena influência no controle da alumina, mas provoca principalmente alterações no plano de crescimento preferencial da alumina.

Tabela 5.6: Razão de aspecto das amostras prensadas a quente

Amostra	Prensagem a quente
C	$1,93 \pm 0,85$
CN	$1,51 \pm 0,39$
CTa	$1,65 \pm 0,58$
CTi	$1,67 \pm 0,65$

Comparando as microestruturas obtidas pelos dois métodos utilizados; sinterização sem pressão e prensagem a quente, podem ser observadas diferenças importantes entre estes métodos. A primeira alteração é relacionada à densificação, no qual a prensagem à quente foi mais eficiente para todos os compósitos e para a amostra sem adição. Este resultado

era esperado pela maior eficiência na eliminação de poros provocada pela aplicação de pressão externa.

Outra diferença foram os modos de fratura, quando é realizada a comparação entre a amostra C e as amostras CN, CTa e CTi, sinterizadas pelo mesmo método são percebidas diferenças no modo de fratura, que estão principalmente relacionadas ao mecanismo de deflexão promovidos pelos carbetos. Este comportamento pôde ser verificado tanto na prensagem à quente quanto na sinterização sem pressão, no qual houve mudança de fratura transgranular para intergranular.

Na sinterização sem pressão houve predominância de fratura intergranular, este efeito pode ser relacionado ao fato de que as amostras não foram totalmente densificadas, havendo maior número de porosidade aberta quando comparado à amostra obtida por prensagem à quente. Estes resultados, quando avaliados qualitativamente e de forma isolada podem indicar melhora de comportamento mecânico nas amostras com maior incidência de fratura intergranular, mas para determinar se esta incidência também não é provocada por poros e defeitos e se este comportamento não é prejudicial ao desempenho das amostras é necessária a realização de ensaios mecânicos nas amostras.

O comparativo entre as microestruturas obtidas pelas duas técnicas mostra que a mudança microestrutural é maior na prensagem a quente, mas não é acompanhada por diminuição no tamanho de grãos.

5.4.3 Dureza e tenacidade à fratura

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados do teste de dureza Vickers e de tenacidade à fratura obtida pelo método da indentação, das amostras processadas por sinterização sem pressão. Para a comparação dos resultados obtidos foi utilizado o teste T de student com nível de significância de 95%, para a comparação foi trabalhada a hipótese de que não houve alteração significativa da dureza e da tenacidade à fratura dos compósitos dada a baixa quantidade de reforço adicionado.

Quando o mesmo teste é aplicado sobre as amostras processadas por sinterização convencional o comportamento apresenta grande variação, com queda significativa nos

valores de dureza para todas as adições de carbetos. A comparação estatística indica que apenas a adição TiC promoveu queda significativa da dureza da amostra comparado à amostra C. O aumento da tenacidade à fratura só ocorreu entre os compósitos CN e CTi, mas este efeito foi mais significativo no compósito CN.

Tabela 5.7: Propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por sinterização sem pressão

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})</i>
C	16,1± 0,4	4,6 ±0,3
CN	15,6± 0,4	5,4 ±0,8
CTa	15,0± 0,9	4,7± 0,5
CTi	13,1± 0,7	5,1 ±1,0

A realização do ensaio de dureza nas amostras sinterizadas por prensagem a quente mostrou comportamento diferente do observado na sinterização sem pressão, neste caso a dureza foi aumentada nos compósitos CTi e CTa, e se manteve constante no compósito CN quando comparados à amostra C. Na tenacidade à fratura a mudança ocorreu nos compósitos CTa e CTi, este resultado indica que as adições de carbeto de nióbio e carbeto de tântalo provocaram melhora nas propriedades mecânicas do compósito de forma pelo aumento da tenacidade.

Tabela 5.8 Propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por prensagem a quente

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})</i>
C	16,9± 0,7	4,6 ±0,8
CN	16,4± 0,8	5,8 ±0,8
CTa	18,1± 1,1	5,5± 0,7
CTi	17,6± 0,7	4,9 ±0,7

Estes efeitos observados tanto na prensagem a quente, Tabela 5.8, quanto na sinterização convencional podem ser diretamente ligados à variação microestrutural e à densidade. Neste caso a completa densificação ocorrida na prensagem à quente auxilia nas propriedades mecânicas pela diminuição da quantidade de poros, em relação às amostras sinterizadas sem pressão. Comparando as amostras isoladamente e verificando o comportamento de acordo com o método de sinterização adotado observa-se que este efeito ocorre principalmente nos compósitos, não havendo diferença significativa na dureza ou na tenacidade à fratura das amostras C sinterizadassem pressão ou prensadas à quente.

Para a amostra CN houve aumento na dureza, de 5% e aumento de 7% na tenacidade à fratura nas amostras prensadas a quente em relação às sinterizadas sem pressão. Nos compósitos CTa e CTi as mudança foram mais significativas, com aumento de 20% na dureza e 17% na tenacidade à fratura do compósito com adição de TaC, e 34% na dureza do compósito CTi. A melhoria observada nas propriedades mecânicas pode ser principalmente atribuída aos dois efeitos discutidos: a variação microestrutural que cada carbeto provoca e ao mecanismo de deflexão da trinca. O primeiro efeito provoca mudança na região de contornos e altera a relação de deformação plástica da alumina durante a impressão Vickers enquanto os mecanismos de deflexão promovem aumento da tenacidade à fratura.

Com os resultados obtidos neste estudo foi determinado que para os demais testes as ferramentas seriam produzidas por prensagem a quente, considerando os critérios mostrados na Tabela 2.1, e comparando-se com as propriedades mecânicas das ferramentas, Tabela 2.3, com os quais a dureza e tenacidade à fratura mais compatíveis foram obtidas nos compósitos CN e CTa. Além disso, nesta escolha também foram considerados o tamanho e a geometria de grãos obtidos em todos os compósitos estudados.

Neste estudo os testes de usinagem foram realizados em amostras do compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3/1,5\text{vol.}\%$ de NbC, para realização de comparações futuras em relação à usinagem e propriedades de desgaste deste compósito com compósitos de alumina com adições de NbC desenvolvidos em outros trabalhos ^[79,103,107,117].

5.5 Testes de Usinagem

5.5.1 Usinagem com alta velocidade de corte em ferro fundido cinzento – Condição 1

Os testes de usinagem foram executados nas condições descritas na Tabela 4.4, as ferramentas utilizadas neste ensaio foram produzidas com compósitos contendo NbC, a vida útil das ferramentas após ensaio na condição 1 é mostrada na Figura 5.28. Este ensaio foi realizado utilizando alta velocidade de corte, de 1200 m/min., utilizando a ferramenta desenvolvida no IPEN e uma ferramenta comercial de Si_3N_4 sem recobrimento do fabricante Sandvik-Coromant, sem recobrimento. Neste ensaio realizado a vida útil do compósito foi maior do que a ferramenta comercial em aproximadamente 13%.

Figura 5.28: Resultados do ensaio de usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min.

Os efeitos do desgaste na superfície das ferramentas podem ser observados na Figura 5.29 e na Figura 5.30, estas mostram respectivamente o desgaste na ferramenta de alumina e o desgaste na ferramenta comercial de nitreto de silício. Não houve mudança na geometria do flanco das ferramentas, apesar de aparecer pequena adesão de ferro e marcas de abrasão no gume das duas ferramentas. Na ferramenta CN não houve alteração da geometria da amostra, mas foi possível visualizar o aparecimento de trincas na superfície. Efeito que

também pode ser observado na ferramenta comercial, com o aparecimento de microtrincas na superfície de saída da ferramenta.

Figura 5.29: Superfície da ferramenta de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NbC}$ após usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min. (a) Flanco, (b) Superfície de saída

Figura 5.30: Superfície da ferramenta de comercial de Si_3N_4 após usinagem de ferro fundido cinzento com $V_c=1200$ m/min. (a) Flanco, (b) Superfície de saída

5.5.2 Usinagem de ferro fundido vermicular

O teste de usinagem com ferro fundido vermicular foi realizado com velocidade de corte de 200 m/min. Para comparar o desempenho de corte do compósito CN ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$) foram testadas as duas ferramentas comerciais, uma ferramenta de metal duro recoberto com uma camada de TiN, e uma ferramenta de Si_3N_4 sem recobrimento, os tempos de vida útil obtidos são mostrados na Figura 5.31.

Figura 5.31: Resultados do ensaio de usinagem de ferro fundido vermicular com $V_c=200$ m/min.

Na condição 2 de usinagem o desempenho da ferramenta de corte de metal duro foi superior o das ferramentas cerâmicas testadas. A ferramenta de alumina, por ter maior inércia química apresentou resistência ao desgaste maior do que a ferramenta de nitreto de silício. A superfície das amostras foi caracterizada para maior compreensão do desgaste resultante na superfície, Figura 5.32.

Na superfície das amostras são visíveis alguns efeitos do desgaste das ferramentas. A ferramenta de alumina apresenta sinais de abrasão e adesão de ferro no flanco da ferramenta, além de lascamento, Figura 5.32 (a), que é a região de maior contato com o metal cortado. Na ferramenta de Si_3N_4 , Figura 5.32 (c) o desgaste médio do flanco (V_b) foi maior do que comparado às outras ferramentas. Nas duas ferramentas de material cerâmico houve mudança na geometria da amostra. Na ferramenta de metal duro houve desgaste na camada de recobrimento, porém este desgaste não alterou a medida do flanco e os ângulos da ferramenta. Neste caso a remoção da camada de promoveu e adesão de ferro na superfície, o que geralmente atrapalha a saída do cavaco.

Na superfície de saída podem ser vistos os efeitos do desgaste causado pelo atrito entre o cavaco e a ferramenta de corte. O desgaste de Superfície de saída foi visível em todas as ferramentas analisadas, porém na ferramenta de CN não houve alteração, Figura 5.32 (b), porém nas duas ferramentas comerciais houve efeito superficial, tais como abrasão na

superfície de saída, mudança na geometria, desgaste de camada de recobrimento e adesão de ferro na superfície, Figura 5.32 (d) e (e).

Figura 5.32: Superfícies das ferramentas após ensaio de usinagem de ferro fundido vermicular com $V_c = 200$ m/min., flanco e Superfície de saída, respectivamente, das ferramentas: (a), (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NbC}$, (c), (d) Si_3N_4 comercial, (e), (f) Metal duro comercial

6 Conclusões

Com os experimentos realizados neste trabalho foi possível concluir que em relação ao comportamento de sinterização dos compósitos todas as adições de carbetos de metais de transição, mesmo que em pequena quantidade, alteram a sinterização dos compósitos. Pelo estudo de dilatométrica foi verificado que a adição de NbC dificulta a retração dos compósitos, sem afetar significativamente a densidade quando comparado à amostra sem carbetos. O TaC auxilia na retração e densificação do compósito, e a adição de TiC provoca pequeno aumento na densificação do compósito. Foi testada a hipótese de que os comportamentos diferenciados dos carbetos poderiam estar relacionados à presença de uma pequena quantidade de óxidos de metais de transição. Para testar esta hipótese foi realizada sinterização ao ar em dilatômetro, foi possível verificar que quando é formado o Nb_2O_5 a expansão do carbetos durante a oxidação danifica a amostra. No compósito CTa há formação de solução sólida e possível líquido nos contornos da alumina; para o compósito CTi ocorre apenas a formação de TiO_2 e esta fase auxilia na retração da alumina quando em maiores concentrações. Conclui-se que na sinterização dos compósitos para que o efeito da adição de carbetos seja benéfico é necessário que a oxidação ocorra de forma lenta e que o óxido formado possa entrar em solução sólida com a alumina, comportamento verificado apenas na adição do TaC.

Na sinterização sem pressão foi necessário aumento na temperatura de sinterização para obtenção de amostras de alta densidade, em relação à taxa máxima de retração obtida em dilatométrica. Neste processo foram obtidas amostras com tamanho médio de grãos pequenos, mas com distribuição mais larga, com a presença de grãos maiores do que o medido na alumina sem carbetos, este comportamento foi observado nas amostras CTa e CTi. Nestas condições, o compósito CN é a amostra com menor tamanho médio de grãos, o que indica que houve controle da microestrutura por efeito de ancoramento. As características combinadas resultam em compósitos obtidos por sinterização sem pressão com menor dureza e tenacidade à fratura e propriedades mecânicas abaixo do esperado para utilização como ferramenta.

Nos testes realizados utilizando prensagem a quente foram obtidas amostras de alta densidade e com propriedades mecânicas superiores às observadas nas amostras

processadas por sinterização sem pressão. Por este processo todas as amostras de compósitos possuem grãos maiores e mais arredondados do que a alumina sem carbetos. A diferença na microestrutura do compósito CTa em relação aos compósitos CN e CTi indica que os mecanismos propostos de controle microestrutural foram afetados pela pressão externa, e que para esta amostra deve haver um efeito combinado entre o comportamento proposto no estudo por dilatométrica, na qual funciona auxiliar de densificação, e o efeito de ancoramento. Em todas as amostras prensadas a quente as propriedades mecânicas alcançadas são suficientes para a produção de amostras para testes de usinagem, com melhor possibilidade de aplicação para os compósitos CN e CTa devido ao aumento combinado da dureza e da tenacidade à fratura obtida nessas amostras.

Os testes de usinagem permitiram verificar que além dos efeitos de desgaste, observáveis pela análise das superfícies, no teste de usinagem de alta velocidade o tempo de vida útil das amostras produzidas com carbetos de nióbio foi cerca de 13% superior à ferramenta de nitreto de silício. Na usinagem de ferro fundido vermicular o tempo de vida útil da ferramenta CN foi quatro vezes maior do que o medido na ferramenta de Si_3N_4 , mas foi inferior ao tempo de vida útil da ferramenta de metal duro. A amostra CN também teve menor deformação do gume e não apresentou adesão de ferro na superfície de saída, estes resultados mostram que o compósito CN pode ser utilizado como material para ferramenta de corte.

7 Publicações

Nesta seção estão listadas, em ordem cronológica inversa, as publicações completas realizadas em revistas e em anais de congressos nacionais.

- TROMBINI, V.; TONELLO, K.P.S.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. **“Sintering Study of Al₂O₃/NbC/Wc Micro-Nanocomposite”**; *Materials Science Forum*; Vols. 727-728 (2012) pp 597-602;
- TONELLO, K.P.S.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. **“Ceramic Processing of NBC Nanometric Powders Obtained by High Energy Milling and by Reactive Milling”**; *Materials Science Forum* Vols. 727-728 (2012) pp 909-913;
- TONELLO, K.P.S.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; **“Estudo de Sinterização e Propriedades de Compósitos de Matriz de Alumina Reforçados com NbC, TiC e TaC”** In: Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas - PE, junho 2011- ISSN 2175-8891;
- TONELLO, K.P. S; HERNANDES, V.T.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; **“Sinterização de compósitos à base de alumina com adições de NbC e TaC”** In: Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão – SP, novembro de 2010;
- TONELLO, K.P.S.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C **“Diffusion studies involving nanometric and submicrometric based alumina composites with gray cast iron”** *Advances in Science and Technology Vol. 65 (2010)* pp 45-49
- TONELLO, K.P.S; HERNANDES, V.T.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; **“Compósitos Al₂O₃: NbC produzido por diferentes técnicas de sinterização”** In:

Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu-PR, junho 2010 ISSN 2175-8891;

- TONELLO, K.P.S.; HERNANDES, V.T.; BRESSIANI, A.H.A.; Bressiani, J.C
“**Diffusion Study of Alumina Gray Cast Iron Pair**”, *Materials Science Forum* Vols. 660-661 (2010) pp 739-745;
- TONELLO, K.P.S.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A.; “**Estudo de sinterização de compósitos à base de aluminas comerciais**” In: Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá-SP, junho 2009; ISSN 2175-8891

8 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este trabalho são sugeridos os seguintes itens de pesquisa:

- Estudo mais aprofundado das reações de oxidação dos compósitos utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão
- Testes de sinterização em diferentes atmosferas de compósitos de NbC e TaC
- Estudo do comportamento mecânico a alta temperatura dos compósitos sob diferentes atmosferas para a compreensão da modificação das propriedades mecânicas;
- Estudo da utilização de outros reforços como carbetos nanométricos ou em forma de whiskers

9 Referências Bibliográficas

1. BYRNE, G.; DORNFELD, D.; DENKENA, B.; “Advancing cutting technology”; **CIRP Annals - Manufacturing Technology**; v. 52 (2), 483-507, 2003;
2. RÖDEL, J., KOUNGA, A.B.N., WEISSENBERGER-EIBL, M., KOCH, D., BIERWISCH, A., ROSSNER, W., HOFFMANN, M.J., DANZER, R., SCHNEIDER, G.; “Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 1549-1560, 2009;
3. KATZ, R.N.; “Advanced Ceramics: At the Cutting Edge”; disponível em: <> acessado em 10/01/2012;
4. OKADA, A.; “Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28 n.5, p.1097-1104, 2008.
5. SHOKRANI, A., DHOKIA, V.; NEWMAN, S.T., “Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regard to cutting fluids”, **International Journal of machine tools & manufacture**, v.57, p. 83-101, 2012;
6. RITCHIE, R.O.; The conflicts between strength and toughness, **Nature Materials**, V. 10, 817-822; 2011
7. ROSSO, M.; “Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties”, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, 364–375, 2006;
8. HUGOSSON, H.W.; JANSSON, U.; JOHANSSON, B. ERIKSSON, O.; “Phase stability diagrams of transition metal carbides, a theoretical study”; **Chemical Physics Letters**, V. 333 [6], p. 444-450, 2001
9. 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.
10. VAN DER BIEST, O.; VLEUGELS, J.; “Perspectives on the development of ceramics composites for cutting tool applications”; **Key Engineering Materials**; v. 206-213, p.955-960, 2002
11. BYRNE, G.; DORNFELD, D.; DENKENA, B.; “Advancing cutting technology”; **CIRP Annals - Manufacturing Technology**; v. 52 (2), 483-507, 2003;

12. ASM Specialty Handbook – Tool Materials, ed. Davis, J. R.; p.; 1995;
13. WHITNEY, E.D.; “Ceramic cutting tools-materials development and performance”; Noyes publications, 1994;
14. BRANDT, G.; “Ceramic cutting tools, state of the art and development trends”, **Materials Technology**, v. 14, 17-22, 1999;
15. BERGER, C.; SCHEERER, H.; ELLERMEIER, J.; “Modern materials for forming and cutting tools - overview“ **Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik**; V. 41[1], p. 5-17 , 2010;
16. EZUGWU, E.O.; WALLBANK, J.; “Manufacture and properties of ceramic cutting tools: a review”; **Materials Science and Technology**, V. 3, 881-887, 1987;
17. 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(2), 322-326, 2007
18. NORTH, B.; “**Ceramic Cutting Tools-A Review**”, International Journal of High Technology Ceramics, v. 3,113-127, 1987;
19. MASUDA, M.; SATO, T, KORI, T.; CHUJO, Y.; “Cutting performance and wear mechanism of alumina-based ceramic tools when machining austempered ductile iron”; **Wear**, v. 174, p. 147-153, 1994;
20. EL HAKIM , M.A.; M.D.Abad, M.D.; Abdelhameed; M.M.; Shalaby, M.A.; Veldhuis, S.C.; “Wear behavior of some cutting tool materials in hard turning of HSS”, **Tribology International** , v. 44 , p. 1174–1181, 2011;
21. ASLANTAS, K; UCUN, I; ÇICEK, A.” Tool life and wear mechanism of coated and uncoated Al₂O₃/TiCN mixed ceramic tools in turning hardened alloy steel”, **Wear**, V 274-275, P. 442-451, 2012;
22. LO CASTO, S., LO VALVO, E., RUISI, V.F; “Wear mechanism of ceramic tools”, **Wear**, v. 160 , p. 227-235, 1993;
23. KUMAR, A.S., DURAI, A.R., SORNAKUMAR, T.; “Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels”, **Tribology International**, V. 39(3), 191-197, 2006;

24. KERN, F.; PALMERO, P.; “Microstructure and mechanical properties of alumina 5 vol% zirconia nanocomposites prepared by powder coating and powder mixing routes” **Ceramics International**, V. 39[1], 673-682, 2013;
25. XU, C.H.; FENG, Y.M.; ZHANG, R.B.; ZHAO, S.K.; XIAO, X. ; YU, G.T.; “Wear behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})/\text{SiC}$ new ceramic tool material when machining tool steel and cast iron”, **Journal of Materials Processing Technology**, V. 209[10], 4633-4637, 2009
26. TROMBINI, V.; TONELLO, K. P. S.; SANTOS, T.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A.; “Sintering study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}/\text{WC}$ micro-nanocomposite” ; Advanced Powder Technology VIII in **Materials Science Forum**, V.727-728, 597-602, 2012
27. ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y.; “Cutting performance and failure mechanisms of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}/\text{TiC}$ micro- nano-composite ceramic tool”; **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**; v.28, 330–337, 2010;
28. JIANXIN, D.; ZHENXING, D.; DONGLING, Y.; HUI, Z.; XING, A.; JUN, Z.; “Fabrication and performance of $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ multilayered ceramic cutting tools”; **Materials Science and Engineering A**; v. 527, 1039–1047, 2010;
29. BADINI, C.; LIEDTKE, V.; EUCHBERGER, G.; CELASCO, E.; BIAMINO, S.; MARCHISIO, S.; PAVESE, M.; FINO, P.; “Self passivating behavior of multilayer SiC under simulated atmospheric re-entry conditions”; **Journal of the European Ceramic Society**, V. 32 [16], 4435-4445, 2012;
30. KUMAR, A.S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T.;” Development of alumina–ceria ceramic composite cutting tool”; **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 22[1], 17-20, 2004;
31. STACHOWIAK, G.W., STACHOWIAK, G.B., “Wear behavior of ceramic cutting tool”, **Key Engineering Materials**; v. 96, 137-164, 1994;
32. SHAW, M.C., Ramaraj, T.C. “Brittle fracture of cutting tools”, **CIRP Annals - Manufacturing Technology**; v. 38 (1), 57-63, 1989;
33. ZHU, D.; ZHANG, X.; DING, H.; “Tool wear characteristics in machining of nickel-based superalloys”, **International Journal of Machine Tools & Manufacture**; V 64, 60-77; 2013;

34. GODOY, V.A.A.; DINIZ, A.E.; “Turning of interrupted and continuous hardened steel surfaces using ceramic and CBN cutting tools”; **Journal of Materials Processing Technology**, V. 211[6], 1014-1025, 2011;
35. LO CASTO, S., LO VALVO, E., LUCCHINI, E., S MASCHIO,S., RUISI, V.F.; “Wear rates and wear mechanisms of alumina-based cutting steel at a low cutting speed” ” **Wear**, V. 208(1-2), 67-72, 1997;
36. ZHENG, G.; ZHAO, J.; ZHOU, Y.; “Friction and wear behaviors of Sialon–Si₃N₄ graded nano-composite ceramic materials in sliding wear tests and in cutting processes” , **Wear**, V 290–291, P. 41-50, 2012
37. BHATTACHARYYA, S.K. EZUGWU,E.O., A. JAWAID, A. “The performance of ceramic tool materials for the machining of cast iron”, **Wear**, V. 135(1), 147-159, 1989;
38. ZHANG, F.C., LUO, H.H., WANG, T.S., ROBERTS, S.G., TODD, R.I., “Influence factors on wear resistance of two alumina matrix composites ” **Wear**, V. 265(1-2), 27-33, 2008;
39. KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T.; “Machinability of Hardened Steel Using Alumina Based Ceramic Cutting Tools”.; **Intenational Journal of Refractory Metals and Hard Materials**v. 21(3-4); p. 109-117, 2003;
40. SIN, H., SAKA, N., SUH, N.P.; “Abrasive wear mechanists and the grit size effect”, **Wear**, V. 55, 163-190, 1979;
41. GOH, G.K.L.; LIM, L.C.; RAHMAN, M.; LIM, S.C.; “Effect of grain size on wear behaviour of alumina cutting tools” **Wear** , V.206, 24–32, 1997
42. ORTIZ-MERINO, J.L.; TODD, R.I.; “Relationship between wear rate, surface pullout and microstructure during abrasive wear of alumina and alumina/SiC nanocomposites”, **Acta Materialia**, V. 53, 3345–3357, 2003;
43. BRINKSMEIER, E., LUCCA, D.A., WALTER, A.; “Chemical Aspects of Machining Processes”, **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, V. 53(2), p. 685-669, 2004;
44. SHAO, F., ZHANQIANG, L., WAN, Y., “Thermodynamical matching of alumina-based composite ceramic tools with typical workpiece materials”, **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v.49, 567–578, 2010;

-
45. MOLINARI, A., NOUARI, M. “Modeling of tool wear by diffusion in metal cutting modeling”, **Wear**, V. 252(1-2), 135-149, 2002;
46. BRINKSMEIER, E., LUCCA, D.A., WALTER, A.; “Chemical Aspects of Machining Processes”, **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, V. 53(2), p. 685-669, 2004;
47. 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”; **Material Science and Engineering A**, v. 281, 28-36, 2000.
48. SHAO, F.; LIU, Z.; WAN, Y.;” Thermodynamical matching of alumina-based composite ceramic tools with typical workpiece materials” **International Journal of Advanced Manufacturing Technology** v,49, 567–578, 2010;
49. ALTIN, A.; NALBANT, M.; TASKESEN, A.; “The effects of cutting speed on tool wear and tool life when machining Inconel 718 with ceramic tools”, **Materials and Design** ; v. 28, 2518–2522, 2007;
50. SHAW, M.C., RAMARAJ, T.C. “Brittle fracture of cutting tools”, **CIRP Annals - Manufacturing Technology**; v. 38 (1), 57-63, 1989;
51. SEDLÁČEK, J. GALUSEK, D.; SVANCAREK, P.; RIEDEL, R.; ATKINSON, A.; WANG, X.; “Abrasive wear of Al_2O_3 –SiC and Al_2O_3 –(SiC)–C composites with micrometer- and submicrometer-sized alumina matrix grains”; **Journal of the European Ceramic Society**, V. 28, 2983–2993, 2008;
52. ALUMÍNIO: Sumário mineral de 2012 do departamento Nacional de Produção Mineral. <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7369> acessado em 20/01/2013;
53. SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M., DA MOTTA, M.. “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas”; **Matéria**, V.12[2], 322-338, 2007;
54. HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCOTT, S. C., “The surface chemistry of Bayer process solids: a review”, **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, V. 146, .359-374, 1999.
55. Informações Técnicas de Matérias Primas Sintéticas. Disponível em <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=48>> acessado em 10/02/2013;
-

56. DOERRE, E.; HUEBNER, H.; **Alumina. Processing, properties and applications**, 329 p., 1984.
57. LIANG, Y., DUTTA, S.P., “Application trend in advanced ceramic technologies”, **Technovation**, V. 21, 61-65, 2001;
58. RÖDEL, J., KOUNGA, A.B.N., WEISSENBERGER-EIBL, M., KOCH, D., BIERWISCH, A., ROSSNER, W., HOFFMANN, M.J., DANZER, R., SCHNEIDER, G.; “Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 1549-1560, 2009;
59. WARREN, R.; **Ceramic-Matrix Composites**, Chapman and Hall Inc, 1992;
60. ZHANG, S.C., HILMAS, G.E., FAHRENHOLTZ, W.G.; “Mechanical properties of sintered ZrB₂–SiC ceramics”; **Journal of the European Ceramic Society** ; V.31; 893–901, 2011
61. 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”, **Journal of the European Ceramic Society**., v. 18, n. 5, p.501-508, 1998;
62. BALDACIM, S.A., CAIRO, C.A.A., SILVA, C.R.M.; “Mechanical properties of ceramic composites”, **J. Mater. Process. Technol.**, v. 119, 273-276, 2001;
63. MEDVEDOVSKI, E.; “Wear-resistant engineering ceramics”, **Wear**, v.249, 821-828, 2001;
64. CURTIN, W.A.; “Theory of Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites”; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 74 n. 11, p. 2837 – 2845, 1991.
65. NIÓBIO: Sumário mineral de 2012 do departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em:
https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=740;
acessado em 10 fev 2012
66. TÂNTALO: Sumário mineral de 2012 do departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em:
https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7412

- 67 TITÂNIO: Sumário mineral de 2012 do departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7410
68. WILLIAMS, W.S.; “Physics of Transition Metal Carbides”, **Mater. Sci. Eng.**, v. A105/106, 1-10, 1988;
- 69 NAKAMURA, K.; YASHIMA, M. “Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M =V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study” ; **Materials Science and Engineering B** , V.148, P. 69–72, 2008;
70. SILVESTRONI ,L.; SCITI, D.; ESPOSITO, L.; GLAESER, A.M.; “Joining of ultra-refractory carbides” **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, 2791–2800, 2012;
- 71 WUCHINA, E.; OPILA, E.; OPEKA,M.; FAHRENHOLTZ,W.; TALMY, I., “UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications” **Interface**, v.16 [4], 30-36, 2007;
72. JUSTIN, J.F.; JANKOWIAK, A.; “Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability” **Journal AeroSpaceLab**, v.3, 1-11, 2011;
73. SQUIRE , T.H.; MARSCHALL, J.; “Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications”; **Journal of the European Ceramic Society**; V.30, 2239–2251; 2010
74. LIU, L., YE, F., ZHOU, Y.; “New route to densify tantalum carbide at 1400°C by spark plasma sintering” ; **Materials Science and Engineering A**; v. 528, 4710–4714, 2011;
75. TANG, S.; DENG, J.; WANG, S.; LIU, W.; YANG, K. **Materials Science and Engineering A**, v. 465, 1–7, 2007;
76. MONTEVERDE, F., BELLOSI, A.; SCATTEIA, L.; **Materials Science and Engineering A**, v. 485, 415-421, 2008;
77. FAHRENHOLTZ, W. G.; **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90,43-48, 2007;
78. BIAMINO, S., LIEDTKE, V.; BADINI, C.; EUCHBERGER, G, HUERTAS OLIVARES, I.; PAVESE, M., FINO, P. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, 2791–2800, 2008;

79. SEGADÃES, A.M., ACCHAR, W.; “Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide”; **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 27(2); 427-430, 2009;
80. BAREA, R., BELMONTE, M., OSENDI, M.I., MIRANZO, P., “Thermal conductivity of Al₂O₃/SiC platelet composites”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, 1773–1778, 2003
81. ZHAO, J.; YUAN, X.L.; ZHOU, Y.H.; “Cutting performance and failure mechanisms of an Al₂O₃/WC/TiC micro- nano-composite ceramic tool”, **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 28(3), 330-337, 2010;
82. REFUGIO-GARCIA, E.; HERNÁNDEZ-SILVA, D.; TERRÉS-ROJAS, E.; RODRIGUEZ-GARCIA, J.A.; ROCHA-ANGEL, E.; “Microstructure of alumin-matrix composites reinforced with nanometric titanium and titanium carbide dispersions”; **Materials Research**; V. 15[6], 898-902, 2012;
83. GATTO, A.; “Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on ceramic matrix composite tools”, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 174, 67-73, 2006;
84. XU, C.H., WANG, H.Y. “Design of Ceramic Composite Based on the Impact Resistance and its Machining Application”, **Key Engineering Materials**, v.338-338, 2487-2489, 2007;
85. SORNAKUMAR, T.; “Advanced ceramic-ceramic composite tool materials for metal cutting applications”, **Key Engineering Materials**, V.114, 173-188, 1996;
86. LÓPEZ-DE-LA-TORRE, L., WINKLER,B., SCHREUER, J., KNORR, K., AVALOS-BORJA, M., “Elastic properties of tantalum carbide (TaC)”, **Solid State Communications**, V.134 (4),245-250, 2005;
87. ZHANG, X., HILMAS, G.E., FAHRENHOLTZ, W.G. “Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics”, **Materials Science and Engineering**, A501, 37-43, 2009;
88. RAHAMAN, M.N.; “**Sintering ceramics**”, New York - Marcel Dekker, 770p. 1995;
89. BERNARD-GRANGER,G.; GUIZARD,C.; “New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders”; **Acta Materialia**, V. 56 [20], 6273-6282, 2008;

90. MESSING, G.L.; STEVENSON, A.J.; “Toward Pore-Free Ceramics” ; *Science* , V. 322 , 383-384;
91. EXNER, H.E.; PETZOW, G.; “A Critical Assessment of Porosity Coarsening During Solid State Sintering”; **Advances in Science and Technology**; V. 45, 539-548, 2006;
92. MESSING, G.L.; STEVENSON, A.J.; “Toward Pore-Free Ceramics” ; **Science** , V. 322 , 383-384;
93. LANG, F.F.; “Densification of powder compacts: An unfinished story”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, 1509–1516, 2008;
94. POWERS, J.D.; GLAESER, A.M.; “Grain Boundary Migration in Ceramics”, **Interface Science**; v. 6, 23–39; 1998;
95. DILLON, S.J.; HARMER, M.P.; “Intrinsic Grain Boundary Mobility in Alumina”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89 [12], 3885–3887, 2006;
96. COBLE, R.L.; “Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts”; **Journal of Applied Physics**, V. 32, 793–99; 1961.
97. YOSHIDA, H.; HASHIMOTO, S.; YAMAMOTO, T.; ” Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina”; **Acta Materialia**, V.53; 433–440; 2005;
98. 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”, **Journal of the European Ceramic Society** , v. 23, p.2281-2288, 2003.
99. BAE, L.-J.; BAIK, S.; “Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n.4, p. 1065-1067, 1993.
100. LOUET, N.; REVERON, H.; FANTOZZI, G.; “Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -alumina containing low amounts of SiO₂”, ”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p.205-215, 2008.
101. PARK, C.W.; YOON, D. Y.; “Effects of SiO₂, CaO₂, and MgO Additions on the Grain Growth of Alumina”, **Journal of the American Ceramic Society**, v.83 [10], 2605–2609, 2000;
102. JUNG, J.; BAIK, S.; “Abnormal Grain Growth of Alumina: CaO Effect” **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n.4, p.644-649, 2003.

103. TONELLO, K.P.S., “**Compósitos à base de Al_2O_3 , com adições de NbC e de MgO**”, Dissertação de mestrado em tecnologia Nuclear - de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
104. CHAWLA, K.K.; “Ceramic Matrix Composites”, Chapman & Hall, 1993;
105. MOLISANI, A.L.; YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H.; “Sintering mechanisms in aluminum nitride with Y or Ca-containing additive”, **Journal of Materials Science: Mater Electron**, v. 20, 1-8, 2009;
106. CUTLER, R. A.; HURFORD, A.C.; “Pressureless-sintered Al_2O_3 -TiC Composites”, **Materials Science and Engineering A**, V. 105/106,183-192, 1988;
107. 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”, *Journal of the European Ceramic Society.*, v. 20, 1765-1769, 2000;
108. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. “**ASTM E 1382-97: standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis.**” 1997.
109. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “**ASTM C 1327-08, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**”; 2008
110. KURT STRECKER,K.; RIBEIRO, S.; Hoffmann, M.J.; “Fracture Toughness Measurements of LPS-SiC: A Comparison of the Indentation Technique and the SEVNB Method”; **Materials Research**, V. 8 [2], 121-124, 2005
111. GOGOTSI, G.A.; “Fracture toughness of ceramics and ceramic composites”, **Ceramics International**, V.29, 777–784, 2003;
112. 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”; **Journal of the American Ceramic Society** V.64, n. 9, p. 533-538, 1981;
113. International Standard, ISO 3685:1993(E), Tool life testing with single point turning tools, 1993;
114. XAVIER, F.A.; SCHRAMM, B.; “Materiais Cerâmicos de Corte”; **Revista Máquinas e Metais**; n°493, p. 32-49; 2007.

115. D. GOZZI, D.; GUZZARDI, G.; MONTOZZI, M.; CIGNINI, P.L.; “Kinetics of high temperature oxidation of refractory carbides”; **Solid State Ionics**; V.101-103; 1243-1250, 1997
116. D. GOZZI, D.; GUZZARDI, G.; MONTOZZI, M.; CIGNINI, P.L.; “Oxidation kinetics of refractory carbides at low oxygen partial pressures”; **Solid State Ionics**; V.123; 11-18, 1999;
117. ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A.E.; VIEIRA, F.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; “Effect of Y₂O₃ addition on the densification and mechanical properties of alumina-niobium carbide composites”, **Ceramics International**, v. 27, p. 225-230, 2001.
118. 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”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 5, p.501-508, 1998;
119. HSU, Y-F; “Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders”; **Materials Science and Engineering A** , v. 399, 232–237; 2005;
120. HSU, Y-F.; WANG, S.-F.; WANG, Y.R.; Chen, S-C; “Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina”; **Ceramics International**, V. 34, 1183–1187, 2008;
121. KONG, L.B.; GAN, Y.B.; MA, J.; ZHANG, T.S.; BOEY, F.; ZHANG, R.F.; “Mullite phase formation and reaction sequences with the presence of pentoxides” **Journal of Alloys and Compounds**, V. 351 [1–2], 264-272, 2003;
122. FABER, K.T.; EVANS, “Crack Deflection Processes-I. Theory”, **Acta Materialia**, V.31[4], 165-176, 1983;
123. YAHYA, N.A.; TODD, R.I.; “Influence of C doping on fracture mode and abrasive wear of Al₂O₃ ”; **Journal of the European Ceramic Society**, V. 32, 4003-4007, 2012
124. HORN, D.S.; MESSING, G.L.; “Anisotropic grain growth in TiO₂-doped alumina” **Materials Science and Engineering A**; V. 95, 169-178, 1995