



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3-NbC
E O EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA SUA SINTERIZAÇÃO**

ROSA MARIA DA ROCHA PASOTTI

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

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo

1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3-NbC
E O EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA SUA SINTERIZAÇÃO**

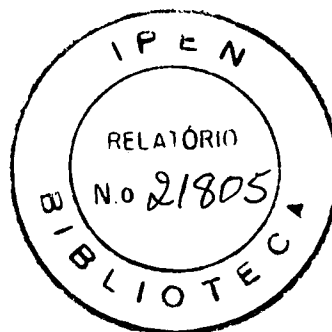
ROSA MARIA DA ROCHA PASOTTI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de “Mestre em Ciências” na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

1999



AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grata a Dr^a. Ana Helena A. Bressiani pela valiosa orientação, participação e incentivo na execução deste trabalho. A ela, minha admiração e agradecimento.

Expresso minha gratidão ao Dr. José Carlos Bressiani, pela participação na elaboração deste trabalho, pelo conhecimento transmitido e pelas inúmeras oportunidades concedidas.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de desenvolver este estudo.

-Ao PRONEX pelo apoio financeiro.

-Ao “Laboratório de Caracterização Tecnológica” da Escola Politécnica de Engenharia de Minas, pelas análises de Difração de Raios X.

-Ao “Laboratório de Microscopia Eletrônica” do Instituto de Física da USP, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

-Ao laboratório “LACAM” do Centro Tecnológico da Marinha, pela utilização do equipamento de dureza.

-A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização: Nildemar A. M. Messias; Celso V. Moraes; Glauson A. Machado; Valter Ussui; à Divisão de Caracterização Química do IPEN.

-Ao Luís A. Genova pela amizade, pelas proveitosas discussões, sugestões dadas e pela experiência transmitida.

-A todos os componentes da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, técnicos, bolsistas e pesquisadores, pelos anos de amizade e companheirismo, sempre prontos em colaborar.

Sou extremamente grata pelo apoio e estímulos constantes de todos os amigos do IPEN que fizeram deste convívio um segundo lar.

Aos meus pais Arminda e José e às minhas irmãs Tereza, Célia, Fátima e Ana Maria que proporcionaram apoio e, o que é mais importante, momentos de descontração. Esta dissertação é dedicada a eles, a quem tanto devo.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ E O EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA SUA SINTERIZAÇÃO

Rosa Maria da Rocha Pasotti

RESUMO

Compósitos cerâmicos à base de alumina com particulados são intensamente estudados devido ao aumento nas propriedades mecânicas e pelas vantagens de processamento em relação aos compósitos com fibras ou whiskers. O presente trabalho estudou o compósito de matriz de Al_2O_3 com a introdução de particulados de NbC. As amostras foram obtidas por técnicas convencionais de processamento cerâmico. Foram estudadas amostras com concentrações de 10, 20 e 40 % em peso de NbC, sinterizadas a 1750 °C/15min e 1650 °C/30 min em forno de grafite, com atmosfera de argônio. Com estas composições, foram processadas amostras com o NbC como recebido do fornecedor, com o NbC moído 30 h, e amostras com adição de 3% de Y_2O_3 à matriz de alumina. As amostras sinterizadas foram analisadas quanto a densidade; fases cristalinas presentes, por difração de raios X; caracterização microestrutural por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão; foram determinadas a dureza e tenacidade à fratura a temperatura ambiente; a cinética de sinterização foi analisada por dilatometria. Os resultados deste trabalho mostram que é viável o processamento do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ sinterizados sem pressão, obtendo-se densidades relativas à teórica maiores que 95 % para todas as amostras sinterizadas a 1750 °C e para as concentrações de 10 e 20% em peso de NbC sinterizadas a 1650 °C. O aumento na concentração de NbC na matriz de alumina, promoveu um acréscimo na tenacidade à fratura, obtendo-se valores de K_{IC} de 4,5 $\text{MPa.m}^{1/2}$ para as amostras com concentrações de 40% de NbC. Este resultado é comparável aos dos compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, que são comercialmente empregados em ferramentas de corte.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Al_2O_3 -NbC COMPOSITE
AND THE EFFECT OF Y_2O_3 ADDITION ON ITS SINTERING

Rosa Maria da Rocha Pasotti

ABSTRACT

Alumina composites containing ceramic particles have been intensively studied because they show improved mechanical properties and some advantages over fibres and whiskers based composites mainly for processing. The embedment of NbC particles in an Al_2O_3 matrix has been investigated in this work. Composite materials were obtained by the conventional ceramic processing with compositions Al_2O_3 -x NbC where x=10, 20, and 40 weight %. Materials were sintered in argon at 1650 °C/30min, and at 1750 °C/15min using a graphite resistance furnace. Three sets of samples were processed: 1) containing NbC powder as received; 2) containing NbC powder milled for 30h; and 3) containing 3 weight % of Y_2O_3 added to the Al_2O_3 matrix. After sintering samples were analysed to evaluate the densification grade. Phases were determined by X-ray diffraction, and samples were analysed by optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy to observe the microstructure features. Hardness and fracture toughness at room temperature were also determined by the indentation method, and the sintering kinetic was evaluated by dilatometry. The present work shows that Al_2O_3 -NbC composite can be produced by using pressureless sintering, leading to materials with densities higher than 95% of the theoretical density for all composites containing NbC and sintered at 1750 °C. The same result can be obtained for composites containing 10 and 20 weight % of NbC, and sintered at temperatures as low as 1650 °C. Higher concentration of NbC in the Al_2O_3 matrix promotes an improvement of fracture toughness. Samples with 40-wt % of NbC show K_{IC} equals to $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. This value is compared to the ones previously determined for Al_2O_3 -TiC composites, available commercially and used in ceramic cutting-tools.

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1- Compósitos de Matriz Cerâmica	7
2.2- Materiais.....	13
2.2.1- Alumina.....	13
2.2.2- Carbetos de Metais de Transição.....	17
2.2.3- Sistema Al ₂ O ₃ -NbC e Al ₂ O ₃ -TiC.....	22
2.3- Sinterização.....	24
2.3.1- Principais Estágios na Sinterização em Estado Sólido.....	24
2.3.2- Mecanismos de Sinterização.....	27
2.4- Propriedades Mecânicas dos Compósitos.....	31
2.4.1- Mecânica da Fratura.....	33
2.4.2- Mecanismos de Tenacificação nos Compósitos Particulados.....	36
2.4.3- Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura.....	39
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1- Análise dos Pós.....	43
3.1.1- Teor de Pureza.....	44
3.1.2- Determinação do teor de Carbono no NbC.....	46
3.1.3- Distribuição de Tamanho de Partículas.....	46
3.1.4- Superfície Específica.....	49
3.1.5- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50

3.2- Processamento das Amostras.....	52
3.3- Análise das Amostras.....	54
3.3.1- Densidade.....	54
3.3.2- Difractometria de Raios X.....	55
3.3.3- Microscopia Óptica.....	56
3.3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
3.3.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	59
3.3.6- Determinação da Dureza e Tenacidade à Fratura.....	60
3.3.7- Estudo da Sinterização em Dilatômetro.....	63
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1- Análise por Difração de Raios X.....	66
4.2- Cálculo da Densidade.....	69
4.3- Estudo da Sinterização em Dilatômetro.....	74
4.4- Caracterização Microestrutural das Pastilhas.....	84
4.4.1- Microscopia Óptica.....	84
4.4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	86
4.4.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	93
4.5- Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura.....	103
5- CONCLUSÕES.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

Neste capítulo é situada a cerâmica como material avançado, dando destaque aos compósitos cerâmicos como materiais a serem aplicados estruturalmente. Também é colocada a fragilidade das cerâmicas e a busca de meios para se aumentar a tenacidade à fratura destes materiais. Neste contexto é colocada a motivação e os objetivos que são propostos para este trabalho, de estudo do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$.

1-INTRODUÇÃO

Até recentemente, materiais para aplicações estruturais avançadas eram restritos a ligas metálicas avançadas. Atualmente para aplicações envolvendo altas temperaturas os materiais metálicos estão atingindo o limite em seu potencial de desenvolvimento. O desejo de se obter temperaturas cada vez mais altas em motores de combustão e equipamentos de geração de energia, tem levado o desenvolvimento de ligas a base de Ni, Cu e Fe a níveis extremos de sofisticação no *design* microestrutural e estrutural. No entanto, tal desenvolvimento é necessariamente limitado pelo ponto de fusão desses materiais. Em contrapartida as cerâmicas oferecem uma das poucas opções para o aumento significativo na utilização de materiais em temperaturas altas de serviço. Sua baixa densidade, inércia química e alta dureza oferecem um potencial adicional para estender os limites de performance além daqueles oferecidos pelos materiais metálicos ¹.

As ferramentas de corte são um exemplo dessa substituição. A busca por maior produtividade e menores custos de fabricação está impondo a necessidade do desenvolvimento de ferramentas de corte capazes de operar em velocidades cada vez mais altas. No entanto, altas velocidades de usinagem geram tensões e temperaturas maiores na interface ferramenta/peça trabalho, exigindo materiais mais refratários para as ferramentas. Esta necessidade tem resultado no desenvolvimento dos aços rápidos, carbeto cementado, ferramentas de corte com recobrimento, e vem progressivamente orientado na direção dos materiais mais refratários: as cerâmicas (Figura 1.1) ².

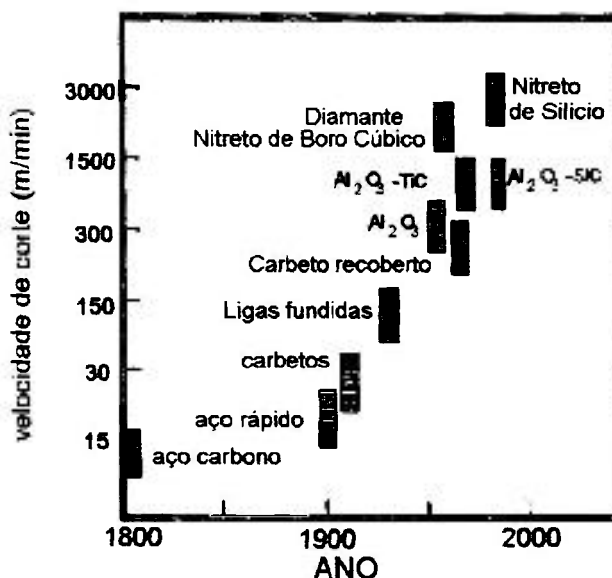


Figura 1.1- Mudança na produtividade devido a introdução de novos materiais para ferramentas de corte ².

As questões fundamentais, ainda por serem resolvidas a contento no processamento das cerâmicas para fins estruturais, referem-se ao aumento da tenacidade, a diminuição do grau de dispersão dos valores de resistência mecânica e a diminuição dos microdefeitos, capazes de ocasionar falhas catastróficas em serviço, quando há intensas solicitações.

Para que os materiais cerâmicos tenham suas propriedades estruturais melhoradas e sejam mais difundidos no mercado, alguns pontos ainda necessitam ser otimizados ³.

- A sinterabilidade dos produtos deve ser bem caracterizada e melhorada.
- Os processos de produção em alta escala necessitam de maior reprodutibilidade.
- O acabamento superficial dos produtos deve melhorar.
- Os custos de produção devem reduzir.
- A tenacidade à fratura deve aumentar.

Buscando observar esses pontos, a Engenharia dos Materiais tem criado novos materiais, misturando diferentes pós cerâmicos de diversas características. Quando densificados, dão origem aos chamados compósitos cerâmicos cuja melhoria das propriedades mecânicas tem sido observada. Isto tem-se apresentado como uma alternativa interessante e econômica para conferir maior tenacidade às cerâmicas.

Com relação aos materiais propriamente ditos, os compósitos cerâmicos e as cerâmicas covalentes vem recebendo atenção especial, em função das excelentes propriedades que estes materiais apresentam quando processados adequadamente. Na Tabela 1.1 estão listados alguns tipos de ferramentas de corte e propriedades típicas ⁴.

Tabela 1.1- Propriedades mecânicas a temperatura ambiente de materiais para ferramentas de corte ⁴.

Material	Resistência a ruptura MPa	Dureza Rockwell (A)	Tenacidade a fratura MPam ^{1/2}
Al ₂ O ₃	500-700	93-94	3,5-4,5
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	700-900	93-94	5,0-8,0
Al ₂ O ₃ -TiC	600-850	94-95	3,5-4,5
Al ₂ O ₃ -SiC _w	550-750	94-95	4,5-8,0
Si ₃ N ₄	700-1050	92-94	6,0-8,5
SiAlON	700-900	93-95	4,5-6,0
WC-Co	1250-2100	91-93	10,0-13,5

Os conjugados à base de alumina são bastante empregados como componentes de alta tecnologia. Visando a melhoria das propriedades mecânicas e da resistência a abrasão da alumina, uma família de compósitos tem sido desenvolvida e, em função das oportunidades de mercado, intensamente ampliada e estudada.

Por volta do ano de 1905, antes mesmo da introdução dos carbeto cementados no mercado (aproximadamente 1930), a alumina já era considerada um material viável para ferramenta de corte. Patentes baseadas na aplicação de alumina em ferramentas de corte foram registradas em 1912 e 1913 na Inglaterra e Alemanha, respectivamente. Durante a segunda guerra, devido ao alto valor estratégico do tungstênio, que é empregado nos carbeto cementados, mais uma vez foi dada atenção à alumina, o que resultou na introdução comercial de ferramentas de corte de alumina após intensa pesquisa científica ⁵.

No começo dos anos 60, ferramentas de corte cerâmicas eram baseadas em α - Al_2O_3 policristalina sinterizadas sem pressão ou prensadas a quente com uma variedade de aditivos e composições. Dois fatores principais limitaram a larga utilização destas ferramentas pelas indústrias de corte metálico: a baixa tenacidade inerente ao material, que diminui a gama de aplicações e sua baixa condutividade térmica, que aumenta a possibilidade de danos na ferramenta por choque térmico.

O desenvolvimento dos compósitos baseados em Al_2O_3 contendo 25 a 40% em volume de TiC, como fase dispersa, trouxe melhorias nas propriedades termomecânicas, aumentando a aceitação das ferramentas de corte. A adição de dispersóides de carbeto refratários de metal de transição promoveu grande aumento na condutividade térmica, provavelmente através da formação de uma fase intergranular mais condutora ². Do ponto de vista das propriedades mecânicas, estes compósitos exibem um aumento na dureza e na tenacidade à fratura comparados à alumina monolítica ⁶.

A evolução nas técnicas de processamento também contribuiu para o desenvolvimento das ferramentas de corte cerâmica à base de alumina garantindo um aumento nas propriedades mecânicas e na gama de aplicações ⁷. A Figura 1.2 apresenta o processo e a composição das cerâmicas produzidas desde 1960. Atualmente ferramentas de corte de Al_2O_3 -TiC são largamente aplicadas, estando no mercado mundial há vários anos ⁸.

O carbeto de nióbio, em conjunto com o carbeto de titânio e o carbeto de tântalo, é usado em metal duro como uma fase dura e refratária envolvida por uma fase metálica (em geral, cobalto). As propriedades físicas do NbC, como estrutura cristalina e temperatura de fusão, são semelhantes as do carbeto de titânio, que é o carbeto mais largamente adicionado à alumina para aplicação em ferramentas de corte ⁹. Por sua vez, o metal nióbio possui 72% de suas jazidas mundiais no território brasileiro ¹⁰. Este fato, associado as propriedades do NbC, trouxe o interesse em se estudar a introdução desse material à alumina e analisar as características e propriedades mecânicas deste compósito.

ERA	Processo	Material	Perfil	Aplicação
1960	sinterização normal	Base Al_2O_3	Cerâmica Branca	Finalização de corte Aplicação limitada
1965	prensagem a quente	Base - Al_2O_3	Cerâmica cinza Sucesso em fornecer cerâmicas baseadas em Al_2O_3 altamente rígidas	Finalização de corte Aumento na vida da ferramenta em comparação a cerâmica obtida por sinterização normal
1970		Base - Al_2O_3 -TiC	cerâmica preta Sucesso no aumento da resistência ao Choque Térmico e resistência ao lascamento, através da introdução de Carbetos (TiC, WC, etc) na Alumina	Aplicação para produção em massa
1975	HIP	Base - Al_2O_3	Cerâmica Branca Cerâmica Preta	Expansão para outros campos de aplicação
1980		Base - Al_2O_3 -TiC	Comercialização de ferramentas de corte cerâmica com furo	

Figura 1.2- Histórico do desenvolvimento das ferramentas de corte ⁷.

O estudo deste composto é praticamente inédito, pois durante toda a revisão bibliográfica não foi encontrada nenhuma publicação que avaliasse a combinação da Al_2O_3 com NbC. Os trabalhos referentes ao composto Al_2O_3 -TiC foram utilizados como bibliografia base, pois estes materiais são os que mais se aproximam em termos de características físicas do composto Al_2O_3 -NbC. Os parâmetros de processamento escolhidos, bem como os cuidados experimentais tomados durante a obtenção do composto, basearam-se em dados da literatura para o composto Al_2O_3 -TiC.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção do composto Al_2O_3 -NbC e sua caracterização. O processamento engloba desde a preparação dos pós (moagem, secagem, prensagem, etc) até a obtenção da amostra conformada (sinterização). Os compostos são caracterizados principalmente por análise microestrutural e análise das propriedades mecânicas à temperatura ambiente, dureza e tenacidade à fratura.

A análise microestrutural é um elo entre o processamento e as propriedades do material. Através dela pode-se avaliar o processamento e prever as propriedades do material ^{11,12,13}. Neste trabalho, a microestrutura e as propriedades mecânicas do composto Al_2O_3 -NbC são analisadas em função da adição de diferentes concentrações de carbeto de nióbio, temperatura de sinterização e introdução de ítria em pequenas quantidades, como aditivo de sinterização.

Neste capítulo é apresentada uma breve abordagem sobre os compósitos de matriz cerâmica, os tipos existentes e suas principais características, dando ênfase aos compósitos com introdução de segunda fase na forma de particulados. A alumina e o carbetto de nióbio são apresentados em suas características físicas e químicas na intenção de melhor compreender estes materiais quando processados em conjunto. A sinterização, sendo o ponto principal do processamento cerâmico também mereceu um item, no qual são descritas as etapas e os mecanismos de sinterização no estado sólido e a relação com a microestrutura. O item “propriedades mecânicas dos compósitos” fornece um pouco de teoria da mecânica da fratura, os possíveis mecanismos de tenacificação presentes nos compósitos com particulados e como podem ser avaliadas a dureza e tenacidade à fratura desses materiais.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1-Compósitos de Matriz Cerâmica

Compósitos cerâmicos são materiais que consistem de duas ou mais fases cerâmicas distintas, combinadas numa escala microestrutural. O objetivo geral dos materiais compósitos é a obtenção de certas propriedades, melhores que as da matriz monolítica. A idéia de usar materiais particulados ou fibrosos para reforçar uma matriz cerâmica não é recente. Dentre as aplicações mais antigas de compósitos cerâmicos está o uso de fibras naturais tais como grama ou pêlo de animais para aumentar a resistência de potes cerâmicos antes da queima¹⁴. O interesse atual dos compósitos cerâmicos surge a partir da aplicação potencial em insertos para ferramentas de corte (Figura 2.1) e em motores avançados e estruturas aeroespaciais, particularmente onde o componente é exposto a altas temperaturas¹⁵.

Os esforços em pesquisa e desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica (CMC) utilizando reforços de partículas, whiskers, ou fibras têm resultado em valores de tenacidade de até cinco vezes o valor obtido para a matriz¹⁶. Nos compósitos cerâmicos particulados, os benefícios que podem ser alcançados incluem melhoria na tenacidade, sem perda significativa na dureza, e aumento na condutividade térmica. O aumento combinado dessas propriedades leva a uma maior resistência ao desgaste e uma performance melhor como material aplicado a ferramentas.

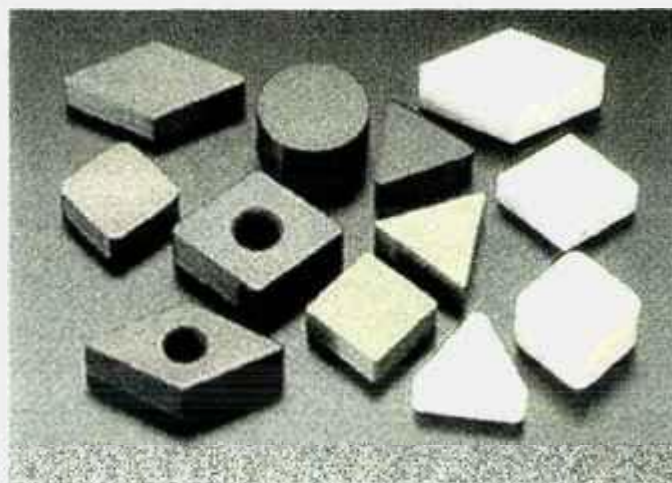


Figura 2.1- Insertos de ferramentas de corte de compósitos de matriz cerâmica (fabricante: NGK).

Uma área importante de aplicação para as ferramentas cerâmicas é a usinagem de ferro fundido. Compósitos baseados em alumina são destinados ao corte de ferro fundido de alta qualidade com baixos teores de escória e sem rugosidade na superfície^{1,16}; também apresentam boa resistência ao desgaste na usinagem em alta temperatura de ligas à base de níquel¹⁷.

Os compósitos de matriz cerâmica (CMCs) podem ser divididos em dois grupos: microcompósitos e nanocompósitos. Nos microcompósitos a segunda fase possui tamanho micrométrico e pode se apresentar na forma de particulados, plaquetas, whiskers e fibras que são dispersas na matriz cerâmica. Exemplos de arranjos microestruturais mais comuns encontrados nos microcompósitos podem ser visualizados na Figura 2.2¹. Por outro lado, os nanocompósitos podem ser agrupados em quatro tipos: intergranular, intragranular, intra/intergranular e nano/nano compósito^{18,19}, conforme pode ser visto na Figura 2.3.

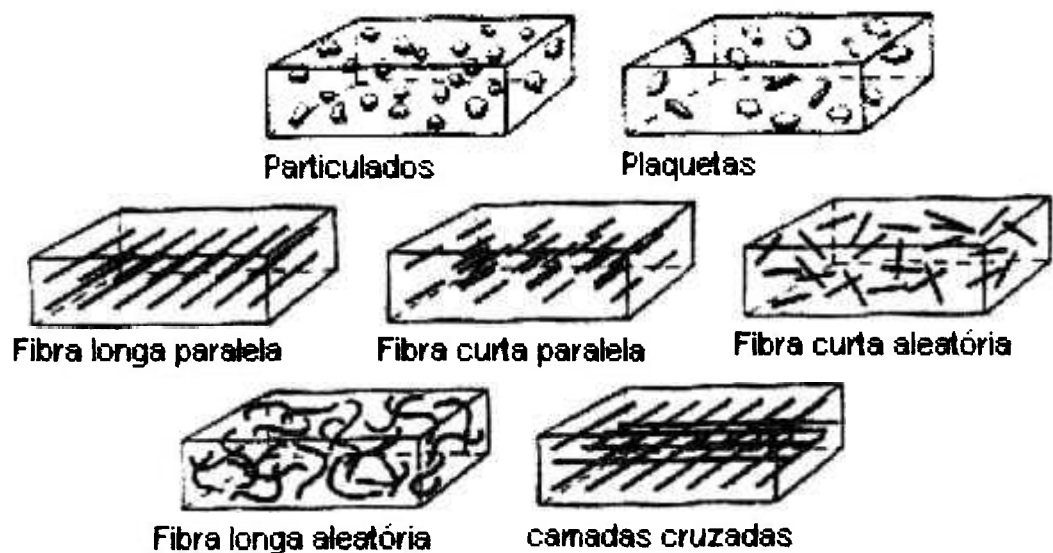


Figura 2.2- Ilustração esquemática da distribuição de segunda fase dos microcompósitos cerâmicos¹.

Quanto à composição dos CMCs (matriz e reforço), poderia se pensar na existência de um número ilimitado de combinações que resultariam em potenciais compósitos. Porém, as pesquisas têm dado enfoque a um número relativamente pequeno de sistemas, os quais por uma razão ou outra, apresentam vantagens sobre as cerâmicas monolíticas. Como exemplo, os

compósitos que apresentam um ou mais mecanismo de tenacificação, como os compósitos de alumina- zircônia, mulita- zircônia e alumina reforçada com SiC ou TiC. A Tabela 2.1 apresenta os materiais mais empregados em cada tipo de compósito, que vem sendo desenvolvido nos últimos anos¹.

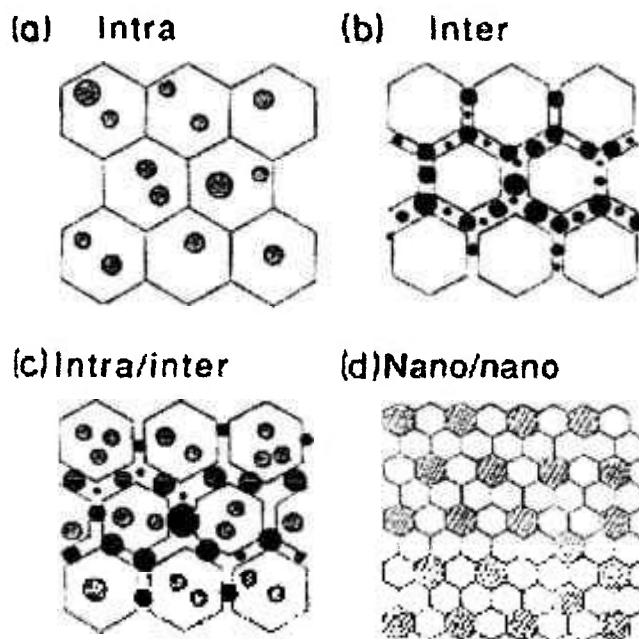


Figura 2.3- Classificação dos nanocompósitos cerâmicos¹⁸.

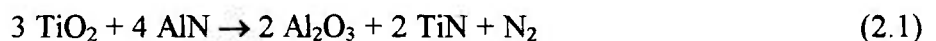
Um critério importante na escolha dos constituintes de um compósito cerâmico, é que eles mantenham sua integridade durante o processamento e uso. Materiais que reajam quimicamente, que sejam solúveis uns nos outros, ou que formem eutético com baixo ponto de fusão, não podem ser combinados. Mesmo que o processo de fabricação seja projetado de forma a minimizar a interação entre os constituintes, o problema pode aparecer durante a aplicação do compósito a temperaturas elevadas. A compatibilidade entre os materiais pode ser prevista na maioria dos casos por referência a diagramas de fases existentes, determinados experimentalmente, ou por estimativas termodinâmicas baseadas nas energias livres de formação e reação²⁰.

Tabela 2.1- Materiais aplicados em cada arranjo microestrutural de CMCs¹.

Tipo de Compósito	Constituintes: matriz-reforço	
Particulados	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	SiC-TiB ₂
	Al ₂ O ₃ -TiC	Si ₃ N ₄ -TiC
	Al ₂ O ₃ - SiC	Si ₃ N ₄ -ZrO ₂
Plaquetas	Al ₂ O ₃ - SiC _{pl} ; Si ₃ N ₄ -SiC _{pl}	
Fibras curtas (Whiskers)	Al ₂ O ₃ - SiC _w ; Si ₃ N ₄ -SiC _w	
Fibras longas: paralelas	vidro-C; vidro-SiC	
Fibras longas: camadas cruzadas	vidro-C; vidro-SiC; SiC-SiC	
Fibras longas: trama de tecido	C-C; SiC-SiC	

Em certas circunstâncias, as interações entre os constituintes, se apropriadamente controladas, podem ser exploradas para produzir microestruturas de compósito "*in situ*". Como exemplo tem-se os processos de sinterização reativa e síntese por combustão²¹⁻²⁴. O termo sinterização reativa, implica que dois ou mais constituintes reajam durante a sinterização, formando novas fases. A reação é normalmente exotérmica e pode contribuir para uma melhoria no processo de sinterização. Em alguns casos a reação é tão exotérmica que o calor gerado é suficiente para causar uma auto- sinterização sem aquecimento externo, além daquele requerido para o início da reação. Esta é a base para a síntese por combustão que, quando controlada adequadamente, pode produzir compactos relativamente densos dos produtos sintetizados pela reação^{21, 24}. A seguir são apresentadas duas reações que geram compósitos *in situ* de alumina- nitreto de titânio e alumina- carbetto de titânio.

- sinterização por reação²²:



- síntese por combustão²³:



Utilizando-se as técnicas convencionais de processamento de pós, os CMCs reforçados com particulados podem ser obtidos de maneira similar às cerâmicas monolíticas. Parte-se de

uma mistura dos pós, que podem ser conformadas através de vários processos para obtenção da peça a verde: compactação uniaxial e isostática, moldagem por injeção, colagem de barbotina, extrusão e outros. Depois de conformadas as peças podem ser sinterizadas sem pressão. Apesar de encarecer o processo, a conformação e a sinterização podem ser executadas simultaneamente se for utilizada prensagem a quente (HP) ou prensagem isostática a quente (HIP). Atualmente, o processo de fabricação mais vantajoso é a sinterização sem pressão seguida da prensagem isostática a quente²⁵. Este processo é mais econômico, uma vez que elimina a necessidade de encapsulamento das peças, e obtêm-se peças densas com formatos complexos. A principal condição para utilização de sinterização mais HIP, é que as peças sinterizadas sem pressão apresentem densidades superiores a 95% da densidade teórica, pois acima desta densidade, a porosidade remanescente no material é fechada.

Apesar das cerâmicas reforçadas com whiskers também apresentarem a possibilidade de serem preparadas com técnicas similares as empregadas às cerâmicas monolíticas, em geral a consolidação por prensagem a quente se faz necessária. Este fato somado ao alto custo de obtenção dos whiskers, comparado a obtenção dos pós, faz com que as cerâmicas reforçadas com whiskers sejam 20 a 40 % mais caras do que os compósitos particulados²⁶.

Quanto às propriedades e características, existem várias diferenças entre os compósitos reforçados com particulados e aqueles reforçados com fibras ou whiskers. As propriedades dos CMCs reforçados com particulados são em grande parte isotrópicas, ao passo que as propriedades dos CMCs reforçados com fibras e whisker são, dependendo da orientação, de quase-isotrópica à anisotrópica.

Os CMCs reforçados com whisker ou fibras freqüentemente dependem de mecanismos de tenacificação tais como arrancamento da fibra ou do whisker (“fiber pullout”) e ponte de trinca (“crack bridging”), o que requer inclusões com alta razão de aspecto. Devido a ausência de inclusões com alta razão de aspecto, os CMCs reforçados com particulados dependem de mecanismos de tenacificação menos eficientes e por isso, os valores de tenacidade desses materiais tendem a ser inferiores aos dos reforçados com fibras e whiskers²⁷.

As propriedades dos compósitos com particulados são dependentes não somente das propriedades e frações das fases constituintes, mas também de outras características da microestrutura do compósito. A microestrutura depende fortemente do processamento, que por sua vez tem os mecanismos de densificação e desenvolvimento microestrutural afetados pela presença das partículas de segunda fase. A seguir são citados alguns parâmetros

microestruturais importantes que modelam as propriedades dos compósitos de matriz cerâmica¹.

- *Porosidade e distribuição de tamanho de poros*: Porosidade tem um efeito marcante na resistência a fratura, dureza, módulo de elasticidade e condutividade térmica.
- *Tamanho de grão da matriz*: acima de um certo tamanho, os grãos na cerâmica podem atuar como falhas determinantes da resistência, mais do que os poros. Consequentemente, um tamanho de grão pequeno na matriz é considerado desejável.
- *Tamanho de partícula do reforço*: este parâmetro é importante, particularmente nas cerâmicas tenacificadas com zircônia, uma vez que o tamanho da partícula de zircônia afeta a transformação martensítica, tetragonal para monoclinica. No entanto o tamanho do reforço também é importante para outros sistemas, como exemplo o compósito alumina-diboreto de titânio²⁸.
- *Continuidade de fase*: a existência de continuidade das partículas condutoras em uma matriz não condutora (percolação) é crítica para a condutividade do compósito.
- *Propriedades do contorno de grão e interface*: a composição e as propriedades dos contornos de grão e da interface da microestrutura têm influência nas propriedades mecânicas e físicas do compósito. Por sua vez as interfaces são influenciadas por impurezas, aditivos de sinterização e reações químicas entre as fases.

Estes efeitos microestruturais são suficientes para modificar as propriedades esperadas, que são expressas por modelos ou pela regra das misturas aplicada aos materiais dos compósitos.

2.2- Materiais

2.2.1- Alumina

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , ou alumina tem tido atenção especial devido sua ampla variedade de aplicações em diversos segmentos industriais. A primeira notícia do uso comercial data de 1907 com uma patente que descreve a produção de um material cerâmico de alta alumina²⁹. O início do uso em grande escala entretanto, só ocorreu no final dos anos 20 e início dos anos 30, consolidando-se na época da segunda guerra mundial com o emprego em isoladores de velas de ignição, em substituição à porcelana, e em produtos para uso em laboratório.

A partir da década de 40, as cerâmicas de alta alumina encontraram aplicações nas mais diversas áreas, destacando-se as aplicações para fins estruturais, como guias-fio, eixos, selos mecânicos, ferramentas de corte, tubos para proteção de termopares, cadinhos, meios de moagem, bicos pulverizadores, cabeças de pistão, etc.

Estrutura Cristalina da Alumina

A literatura registra a existência de sete fases cristalográficas da alumina calcinada. Dentre estas fases cristalográficas, as fases beta, gama e alfa são as que apresentam maior utilização. A alumina gama é aplicada principalmente como catalisador e suporte para catalisadores, em função da sua alta área específica (100 a 200 m^2/g)²⁹. A alumina beta encontra utilização como eletrólito sólido, devido as suas propriedades como condutor iônico. A alumina alfa, cuja área específica pode chegar a 20 m^2/g é usada em uma variedade de aplicações termo-mecânicas, em função de suas excelentes propriedades intrínsecas, como alta refratariedade, estabilidade química e dureza. A alumina- α apresenta caráter predominantemente iônico, possuindo densidade teórica de 3,985 g/cm^3 , ponto de fusão de aproximadamente 2050 °C e coeficiente de expansão térmica de 7,2-8,6 $10^{-6}/\text{K}$ ³⁰.

A única fase termodinamicamente estável do óxido de alumínio é a alumina α . Sua estrutura cristalina é descrita como tendo ânions O^{2-} num arranjo hexagonal compacto com cátions de Al^{3+} ocupando dois terços dos interstícios octaédricos rodeados por seis íons oxigênio. A Figura 2.4(a) apresenta a estrutura hexagonal da α - Al_2O_3 . As camadas A e B contêm íons oxigênio, enquanto as camadas C contêm íons alumínio e pontos de vacâncias.

As camadas C são somente preenchidas em 2/3 para manter a neutralidade das cargas³¹. A Figura 2.4(b) apresenta dois sistemas de escorregamento numa estrutura hexagonal: basal e prismático. Na alumina, pode ocorrer escorregamento nestes dois planos em temperaturas em torno de 1000 °C³².

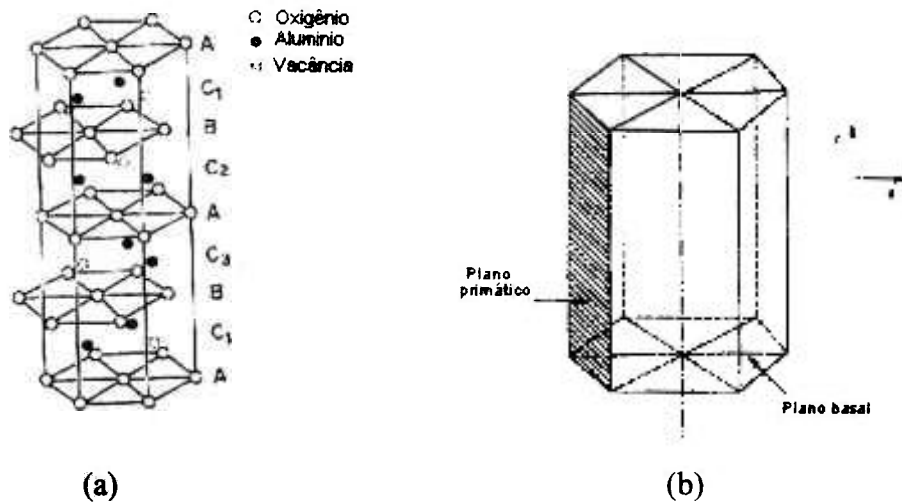


Figura 2.4- (a) Estrutura de célula hexagonal da alumina - α e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal³².

Obtenção da Alumina

A principal matéria prima para a obtenção de alumina é a bauxita, que também se constitui na principal fonte de obtenção do alumínio metálico. A bauxita é uma mistura impura de gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ com a boemita e/ou diásporo, que são respectivamente as fases α e β do $\text{AlO}(\text{OH})$. A maior parte da bauxita é refinada pelo processo Bayer³³ para remover impurezas, como SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 , gerando aluminas com pureza de até 99,5%, sendo o Na_2O a impureza predominante.

O refinamento da bauxita por este processo ocorre em vários estágios³⁴. Após o beneficiamento físico (britagem, moagem, mistura), o mineral é submetido a digestão hidrotérmica numa solução de NaOH , sob pressão de 0,5 MPa e temperatura de 150-160 °C, para se obter íons em solução. O hidróxido de alumínio e as impurezas silicosas entram em solução como aluminatos de sódio e silicatos de sódio respectivamente. As impurezas sólidas, como TiO_2 e Fe_2O_3 , permanecem insolúveis na forma de lama vermelha que é removida por filtragem. Após resfriamento a solução filtrada é nucleada com gibbsita e a precipitação do hidróxido de alumínio é induzida pelo borbulhamento de CO_2 na solução. A gibbsita é então

filtrada e calcinada a 1100-1200°C para a obtenção do óxido de alumínio que é moído para atingir uma granulometria fina.

As características da alumina, em termos de forma, distribuição de tamanho de partículas e pureza, dependerão nesse processo, das condições de precipitação da gibsitá (nucleação, tempo, temperatura e agitação), da temperatura de calcinação e das condições de moagem³⁵.

Sinterização da Alumina

A sinterização de alumina é objeto de vários estudos com a finalidade de produzir peças com densidade teórica, ou próxima dessa, e microestrutura homogênea, proporcionando maior flexibilidade de aplicações. Para isso, as pesquisas se concentram principalmente em evitar o crescimento exagerado de grãos, que ocorre no último estágio de sinterização. Assim, é comum adicionar aditivos de sinterização, com destaque para o óxido de magnésio (MgO), que é reconhecidamente um eficiente inibidor do crescimento exagerado de grãos^{36,37,38}. O efeito benéfico dos aditivos sobre a sinterabilidade da alumina deve-se ao fato de que a presença de íons aliovalentes (íons com valência diferente daquela da matriz) influenciam fortemente o processo de difusão no estado sólido^{29,39}.

Desde a descoberta do efeito do MgO na sinterização da alumina, têm sido publicados vários trabalhos sobre diversos aditivos e suas respectivas influências na taxa de sinterização, densidade, crescimento de grão e resistência mecânica da alumina. Além do MgO, destacam-se como aditivos para a sinterização da alumina: NiO, FeO, TiO₂, SiO₂, Nb₂O₅, La₂O₃ e Y₂O₃^{29,40,41,42}. A forma e os mecanismos pelos quais os aditivos atuam variam.

A ítria, que é o aditivo utilizado neste trabalho, é responsável por reduzir a taxa de densificação e minimizar o crescimento descontínuo dos grãos da alumina^{41,43,44}. Quanto as propriedades mecânicas, a introdução de ítria na alumina melhora a resistência à fluência (creep) devido a habilidade da ítria em inibir a difusão pelo contorno de grão, que é o mecanismo primário para a fluência na alumina^{45,46,47}. No composto Al₂O₃-TiC, a presença de Y₂O₃ ajuda na sinterização sem pressão, reduzindo as reações com geração de fases voláteis^{42,48}.

Em comparação ao magnésio, o ítrio é isovalente com o alumínio e portanto o efeito da carga elétrica na segregação não deve ser considerado. Devido ao limite de solubilidade do ítrio no volume da alumina ser baixo^{49,50} e a diferença no tamanho do raio iônico ser grande

($Y^{3+}=0,893$ e $Al^{3+}=0,51$ Angstrom), normalmente o ítrio segrega ou precipita nos contornos de grãos ou superfícies, dificultando o mecanismo de difusão pelo contorno de grão, o que pode retardar o crescimento de grão e a densificação da alumina⁴⁴.

A Figura 2.5 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 ^{49,51}, indicando para baixas concentrações de Y_2O_3 um ponto eutético a 1760 °C com a formação da fase estável $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) e Al_2O_3 ⁵¹. Em alguns estudos têm-se detectado precipitados finos de YAG espalhados pela microestrutura da alumina sinterizada em temperaturas tão reduzidas quanto 1400 °C^{52,53}. O grau de formação dos precipitados nos contornos de grão depende da concentração do dopante, do tamanho de grão da Al_2O_3 e da quantidade de impurezas presente.

Gruffel e Carry⁵⁴, mediram a concentração de Y no contorno de grão por ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) e constataram que, de acordo com a concentração de ítrio, a microestrutura pode-se apresentar em duas maneiras: uma com grãos mais finos onde é observada a segregação de Y e outra mais grossa na qual os contornos de grão são saturados com ítrio, resultando na precipitação intergranular de uma segunda fase rica em ítrio.

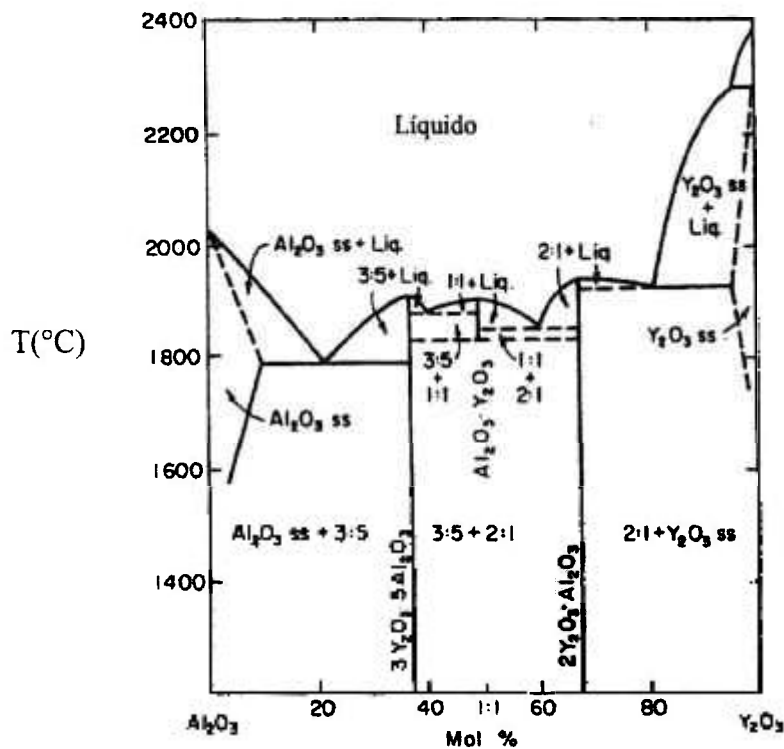


Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 ⁴⁹.

2.2.2-Carbetes de Metais de Transição

Os materiais cerâmicos mais importantes além dos óxidos, dos nitretos e dos sialons são os carbetos, como o carbeta de silício e os carbetos de metais de transição, sendo estes últimos utilizados em metal duro e cermets. Estes materiais têm sido desenvolvidos a um nível de performance na qual eles estão prontos para serem usados, não somente como componentes estruturais com resistência ao desgaste em motores automotivos e outros maquinários, mas também como ferramentas de corte ou materiais de alta temperatura para usinas elétricas convencionais ou nucleares, espaçonaves e em aplicações militares.

O carbono forma uma variedade de compostos binários que são bem diferentes em estrutura e propriedades. Com os elementos da primeira, segunda e terceira coluna da tabela periódica, são formados compostos de sal, que podem ser descritos como derivados do metano (ânion C^{4-} , e.g. Al_4C_3) ou acetileno (ânion C_2^{2-} , e.g. CaC_2)⁵⁵. Estes carbetos são moles, transparentes quando possuem alta pureza e eletricamente não condutores. Os carbetos metálicos de relevância técnica, são os formados com os elementos dos grupos IVb, Vb e VIb. Estes materiais possuem alta dureza e alta condutividade elétrica. Os materiais SiC, B_4C e BeC_2 possuem propriedades próximas as do diamante, também apresentando alta dureza e semicondutividade⁵⁵.

As propriedades únicas dos carbetos de metais de transição resultam da singular interação dos tipos de ligações: metálica, covalente e iônica, gerando alto ponto de fusão combinado com alta condutividade térmica e elétrica. A combinação de todas estas propriedades torna os carbetos promissores como uma interessante classe de materiais de alta resistência ao desgaste, isso se as principais desvantagens como fragilidade e dificuldade de sinterização puderem ser superadas.

Estrutura Cristalina dos Carbetos

A estrutura dos carbetos metálicos é geralmente governada pela razão entre o raio atômico do metal e do carbono. Iniciando com a rede de empacotamento fechado do elemento metálico, a incorporação sucessiva de átomos menores de C nas posições octaédricas resulta na formação de estruturas com várias seqüências de camadas ocupadas por carbono⁵⁶.

O completo preenchimento das posições octaédricas numa rede hospedeira cúbica de corpo centrado torna-se uma rede cúbica de faces centradas com a estrutura do NaCl. Isto ocorre para os monocarbeto do grupo IVb e Vb. Assim os monocarbeto tecnicamente importantes do grupo IV e V, como TiC, ZrC, HfC, NbC e TaC, são isotípicos e cristalizam-se na estrutura cúbica de face centrada⁵⁷. Cada átomo, metal ou carbono, é rodeado por seis vizinhos próximos da outra espécie atômica numa configuração octaédrica (Figura 2.6). No entanto a composição real dos carbeto de metal de transição exibe uma baixa estequiometria representada pela fórmula MC_x , onde M representa o metal e x é a razão carbono-metal. Dentro da faixa de $x=0,5$ a $0,97$ a estrutura cristalina não muda. A deficiência de carbono é devido a vacâncias de átomos de carbono na subrede do carbono. Uma vez que a diminuição na estequiometria é relacionada com a redução das ligações C-M relativas a $x=1$, a concentração de vacâncias influencia sistematicamente as propriedades relacionadas à força de ligação, como a energia coesiva, ponto de fusão, constantes elásticas, dureza e o comportamento de deformação plástica em altas temperaturas, assim como as propriedades de transporte relacionadas a defeitos como a condutividade térmica e difusão⁵⁸. Os sistemas dos elementos do grupo Vb como V-C, Nb-C e Ta-C são caracterizados pelos subcarbeto do tipo M_2C e os monocarbeto MC_{1-x} .

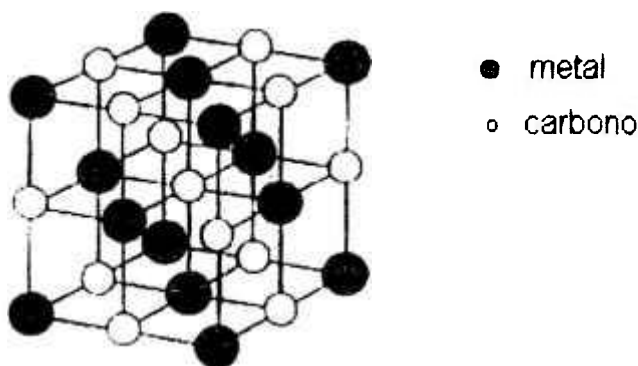


Figura 2.6- Estrutura cristalina do NbC. Círculos pretos: nióbio; círculos brancos: carbono⁵⁵.

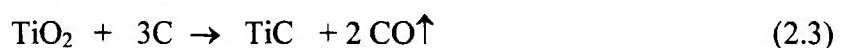
Obtenção dos Carbetos de Metais de Transição

Os principais métodos de obtenção de carbetos podem ser divididos em 5 grupos: síntese a partir do elemento, redução dos óxidos do metal por carbono, deposição a partir de fases gasosas, eletrólise de sais fundidos e precipitação química⁵⁶.

A síntese a partir dos elementos metálicos, levados à fusão em forno a arco, é historicamente o primeiro método pelo qual muitos carbetos foram obtidos. A maioria dos metais reagem com o carbono a temperaturas abaixo do seu ponto de fusão. Consequentemente o método mais amplamente usado para produzir carbetos é pelo aquecimento de misturas de metal e carbono

Devido ao alto custo dos pós de alguns metais, o método mais econômico de produção de carbetos é pela redução dos óxidos dos metais correspondentes, com carbono ou gases contendo carbono.

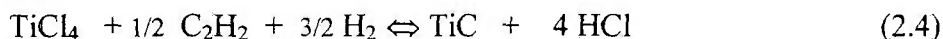
A produção dos carbetos de metais de transição numa escala industrial é feita por “*sinter carbonization*” dos óxidos ou hidróxidos com carvão preto em enormes fornos de indução em temperaturas entre 1500 °C e 2000 °C (ZrC, HfC, VC, NbC, TaC) ou 2000 -2200 °C (TiC- equação 2.3) em vácuo ou atmosfera de hidrogênio⁵⁵.



Outros processos de redução para os óxidos são as reações de aluminotermia e menos comum a silicotermia. A reação ocorre acima do ponto de fusão, em forno a arco ou de indução. Somente misturas de carbetos com temperatura de fusão relativamente baixa [exemplo (Cr, Mo)C, (V, Ta, Nb)C] ou misturas eutéticas (WC/W₂C) são usualmente produzidas por este método. Para se obter carbetos mais puros a partir desses processos, é utilizada a técnica de banho de metal fundido (*menstruum process*), onde os carbetos contaminados são dissolvidos e recristalizados num banho de metal líquido. A temperatura de fusão varia numa faixa de 1700-2000 °C; após resfriamento os cristais de carbetos, da ordem de 100-1000 μm são extraídos por tratamento com ácido na matriz metálica.

Os métodos por deposição de fase vapor, fazendo uso de reações de cloretos voláteis de metal de transição, fornecem pós quimicamente bem definidos e recobrimentos de

superfícies. Como exemplo tem-se a decomposição do tetracloreto de titânio com acetileno em plasma de hidrogênio (equação 2.4).



Mais recentemente a rota de preparação via precursores organometálicos vem crescendo em interesse. O objetivo é a síntese de pós extremamente puros, de granulometria fina, ou mesmo obtenção de pré-ligas de compósitos na forma de pós, fibras, recobrimento ou até materiais monolíticos.

Comportamento de sinterização dos carbetos

Sinterização de materiais que possuem ligações covalentes é geralmente muito mais difícil do que a densificação dos óxidos cerâmicos. Isto ocorre devido a baixa difusão (baixa tendência à difusão por volume e por contorno de grão), alta razão de energia superficial-contorno de grão e devido a alta pressão de vapor de alguns constituintes (forte tendência para difusão superficial e evaporação-condensação).

Carbeto de Nióbio (NbC)

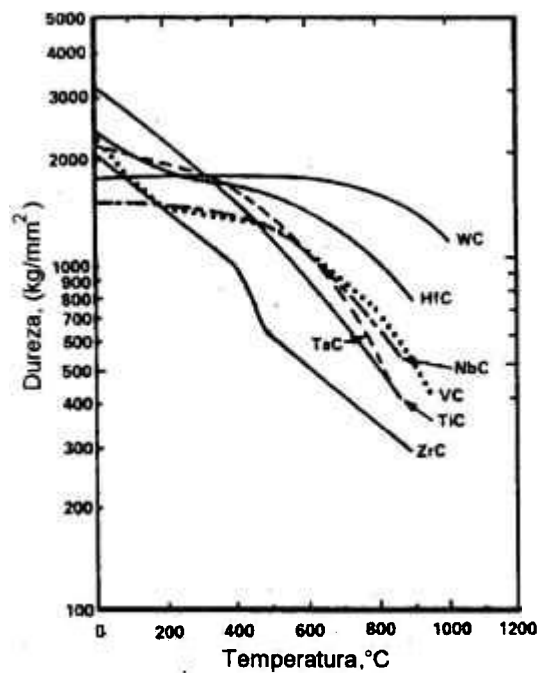
O carbeto de nióbio é um carbeto de metal de transição da família Vb da tabela periódica. As propriedades do NbC podem ser comparadas com as do TiC e de outros carbetos refratários usados em metal duro através da tabela 2.2^{9,30}. Como os demais carbetos refratários, o NbC possui alto ponto de fusão; baixa reatividade química, até água régia em ebulição não ataca o pó, sendo necessário uma mistura de HNO₃ e HF para causar a dissolução; alta dureza, que depende da composição estequiométrica do NbC⁵⁹.

Os compostos estáveis formados no sistema Nb-C são o Nb₂C, que apresenta duas formas cristalográficas, e o NbC cúbico de face centrada. A fase NbC existe na faixa estequiométrica que varia do NbC_{0,70} até próximo do NbC_{0,99}⁶⁰.

Tabela 2.2 - Propriedades de carbetos refratários usados em compósitos de metal duro⁹.

carbeto	estrutura cristalina	temperatura de fusão °C	concentração nominal de carbono (%peso)	microdureza Hv (50 g)	coeficiente de expansão térmica(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
TiC	cfc	3100	20,05	3000	7,7
NbC	cfc	3600	11,45	2000	6,7
ZrC	cfc	3400	11,64	2700	6,7
VC	cfc	2700	19,08	2900	7,2
TaC	cfc	3800	6,23	1800	6,3
WC	hexagonal	2800	6,13	(0001)2200 (1010)1300	5,2 7,3

Apesar do NbC possuir dureza menor que a do TiC em temperatura ambiente, acima de aproximadamente 500°C sua dureza passa a ser superior a do TiC (figura 2.7), o que é uma característica importante para aplicação em ferramentas de corte, onde a dureza do material deve ser a máxima possível em temperaturas altas, devido ao desgaste durante a usinagem⁶¹.

Figura 2.7 - Efeito da temperatura na dureza de alguns carbetos de metais de transição⁶¹.

2.2.3- Sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$

O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ é utilizado comercialmente como ferramenta cerâmica de corte devido a sua alta resistência ao desgaste. O TiC é adicionado a alumina para conferir a esta maiores valores de tenacidade à fratura, condutividade elétrica e dureza.

O carbetto de nióbio, por sua vez é um material interessante pela sua similaridade com o TiC em muitas propriedades e em algumas delas sendo até superior ao TiC, como a dureza em altas temperaturas⁶¹. Portanto compósitos com adição de NbC como segunda fase, ao invés de TiC, pode ter aplicações como ferramentas de corte e materiais que apresentam alta resistência ao desgaste.

Como foi visto nos itens precedentes, tanto a alumina quanto o carbetto de nióbio possuem alta estabilidade química e física; apresentam alto ponto de fusão e inércia química. Porém é interessante analisar estes dois materiais quando combinados a altas temperaturas, verificando as reações possíveis e os produtos destas reações.

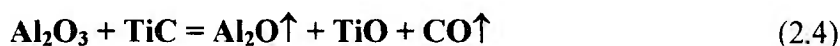
O comportamento dos materiais de um compósito a altas temperaturas implica na viabilidade de sua aplicação e na otimização do processamento. É interessante que os materiais apresentem boa estabilidade, não reagindo entre si durante a sinterização sem pressão e atinjam altas densidades.

Porém, como o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ é praticamente novo, não foram encontradas referências que analisassem o comportamento durante a sinterização, nem as propriedades que este sistema apresenta. Dessa forma, os trabalhos desenvolvidos no estudo do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ foram usados como referências para a obtenção e caracterização dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$. Existe uma quantidade de informações relativamente grande na literatura sobre o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, que fornece dados sobre o processamento^{4,8,62}, caracterização microestrutural^{11,13}, avaliação das propriedades mecânicas^{6,63} e resistência ao desgaste⁶⁴.

Quanto a sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, tem-se que este é de difícil densificação sem que seja exercida pressão. Reações entre a alumina com o carbono livre presente no TiC ou mesmo com o próprio TiC são possíveis de ocorrer com a formação de fases voláteis, que podem limitar a densificação modificando o mecanismo de sinterização por difusão pelo volume e contorno de grão, para evaporação- condensação^{65,66,67}. Este fato esclarece porque atualmente as ferramentas de corte comerciais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ são produzidas principalmente por prensagem a quente, processo no qual as reações entre os

dois constituintes são minimizadas e a densificação ocorre em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos.

Klug e col.⁶⁸, estudando o sistema Al-O-C observaram que a taxa de reação entre a alumina e o grafite torna-se significativa acima de 1550 °C e ocorre através de uma fase intermediária (Al₄O₄C), que se forma e desaparece com a produção final de subóxidos voláteis de alumínio (AlO, Al₂O) e monóxido de carbono. Já para as reações possíveis entre a Al₂O₃ e o TiC, a reação (2.4) é conhecida como a mais severa⁶⁵.



Para se obter melhores resultados de densificação na sinterização sem pressão do compósito Al₂O₃-TiC, várias alternativas foram estudadas, como uso de Ti(CO) no lugar do TiC e a adição de hidreto de titânio (TiH₂) a fim de formar titânio como uma fase líquida transiente^{66, 69}. Os estudos quanto ao processamento incluem o uso de sinterização rápida com taxas de aquecimento tão altas quanto 400°C/min para prevenir reações químicas, e patamares de sinterização tão curtos quanto 2 minutos em temperaturas relativamente altas, da ordem de 1800 °C^{8, 70}. Envolver as amostras em "cama" de pó, que desenvolva gases como Al₂O, CO e TiO durante a sinterização, contribui para um aumento na densidade dos compósitos na sinterização sem pressão⁶⁵. A adição de Y₂O₃ em pequenas quantidades também se mostrou efetiva na densificação do compósito Al₂O₃-TiC^{42, 48}, diminuindo a reação da alumina com o carbono, devido provavelmente a formação de uma camada de solução sólida na superfície das partículas de alumina⁴², e em concentrações maiores de ítria, pela formação de líquido eutético⁴⁸.

Quanto a microestrutura, a introdução crescente de TiC é responsável pela diminuição do tamanho de grão da Al₂O₃ devido a presença do particulado limitar o crescimento dos grãos pela imobilização dos contornos¹².

Foi observada que a tenacidade à fratura dos compósitos Al₂O₃-TiC aumenta com a quantidade de TiC presente no compósito^{6, 63}, porém um aumento na concentração de TiC também acarreta em menores densidades relativas e em uma menor resistência a oxidação⁶³. Portanto, ao se determinar a melhor concentração de TiC no compósito, para apresentar a melhor eficiência na aplicação como ferramenta de corte, várias propriedades devem ser analisadas em conjunto. Usualmente a concentração de TiC mais empregada está em torno de 30% em massa.

2.3-Sinterização

Sinterização é um fenômeno termicamente ativado, em que um sistema de partículas intimamente ligadas unem-se quando aquecidas à temperatura inferiores a temperatura de fusão. Nesse processo os mecanismos de transporte de matéria estão atuantes no sentido de diminuir a energia total do sistema⁷¹. A sinterização pode ocorrer por diferentes processos, Kingery⁷² descreve três: sinterização no estado sólido, fluxo viscoso e sinterização com fase líquida.

As duas funções principais da sinterização de pós compactados são: (a) o desenvolvimento de ligações entre as partículas gerando maior resistência e (b) a eliminação da porosidade com conseqüente aumento na densidade. A força motriz para este processo é fornecida pela redução da energia livre do sistema que se dá pela diminuição da área de superfície e interfaces do compactado. Isto pode ocorrer por dois processos alternativos: *densificação*, com a mudança de interface sólido- gás (partícula- poro) para uma interface sólido-sólido de menor energia; *crescimento de grão*, com a transformação de muitos grãos pequenos (originários das partículas do compactado) em um número de grãos maiores. Desta forma, as mudanças microestruturais durante a sinterização são devidas ao efeito combinado da densificação e crescimento de grãos, apesar deste último ser dispensável para que ocorra a sinterização.

O processo básico para a consolidação de materiais cerâmicos compactados é a sinterização no estado sólido sem pressão. Várias modificações para este processo tais como sinterização sob pressão (uniaxial (HP) ou isostática (HIP)), sinterização via fase líquida, sinterização reativa e síntese por combustão têm sido desenvolvidas para acelerar a densificação e sobretudo reduzir a temperatura necessária¹.

2.3.1-Principais Estágios na Sinterização em Estado- Sólido

A sinterização é freqüentemente analisada em estágios de acordo com a seqüência na mudança física que ocorre quando as partículas se ligam e a porosidade desaparece.

Os principais estágios na sinterização em estado sólido estão ilustrados na Figura 2.8¹. No primeiro estágio tem-se a formação dos contatos entre as partículas (formação e crescimento de pescoço), antes que qualquer crescimento de grão possa ocorrer. O crescimento de pescoço se dá por difusão de matéria, ocasionada por tensões e gradientes de concentração de vacâncias. Nesse estágio a retração total é no máximo de 5% (Figura 2.8b).

Um pouco de retração pode ser ocasionada durante este estágio inicial por rearranjo das partículas⁷³. Isto pode ocorrer por meio de difusão localizada ao redor do contato das partículas, permitindo um movimento relativo destas até que fiquem presas num esqueleto tridimensional (Figura 2.8c).

As densidades a verde são geralmente de 50 a 60% da densidade teórica do material e uma estrutura interconectada é formada rapidamente, levando ao segundo principal estágio da sinterização que é chamado de sinterização intermediária. Neste estágio os pescoços entre as partículas crescem, a porosidade diminui e os centros das partículas originais se aproximam. Isto resulta em uma retração equivalente à diminuição de porosidade. O contorno de grão começa a se mover de forma que uma partícula (chamada agora de grão) aumente de tamanho, enquanto o grão adjacente é consumido. Este estágio continua enquanto os poros permanecem como uma rede interconectada aberta para a superfície do compactado (Figura 2.8d) e termina quando o material atinge aproximadamente 90% da densidade e a estrutura de poros abertos começa a formar poros isolados mantidos predominantemente nos contornos de grão (Figura 2.8e).

O terceiro estágio é chamado de estágio final^{74, 75}. Ele corresponde a remoção final de porosidade, que é eliminada pela difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. Portanto ele é caracterizado pela transição da fase de poros contínuos para uma fase descontínua. Os poros podem permanecer nos contornos de grão sendo totalmente eliminados neste estágio (completa densificação) ou, no caso de ocorrer crescimento descontínuo de grão, podem ser envolvidos e aprisionados no interior do grão, impossibilitando sua eliminação (Figura 2.8f).

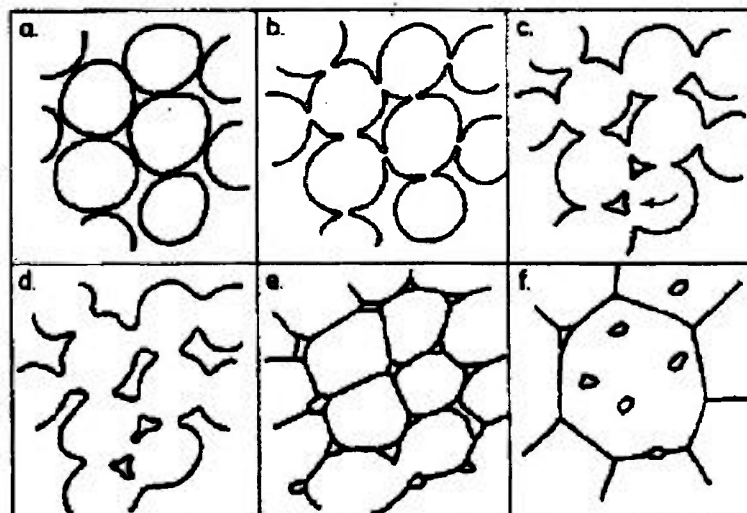


Figura 2.8- Estágios de sinterização no estado sólido¹.

O crescimento exagerado de grãos é um fenômeno indesejável, primeiramente porque diminui a densidade de contornos de grãos, diminuindo a taxa de densificação e segundo porque, uma microestrutura não homogênea, com grãos grandes e porosidade intragranular, afeta negativamente as propriedades mecânicas. A força motriz para o crescimento de grãos e a mobilidade dos contornos é reduzida pela presença dos poros nos contornos e por isso o crescimento exagerado de grãos é pequeno durante os primeiros estágios da sinterização. No entanto, quando a porosidade volumétrica é suficientemente baixa e o tamanho de grão é grande, os contornos de grão podem passar pelos poros, aprisionando-os dentro dos grãos.

A relação entre crescimento de grão e densificação pode ser representada em um gráfico hipotético de tamanho de grão versus densidade para uma dada situação de sinterização (Figura 2.9)¹. Este tipo de gráfico recebe o nome de “Mapa de Sinterização”.

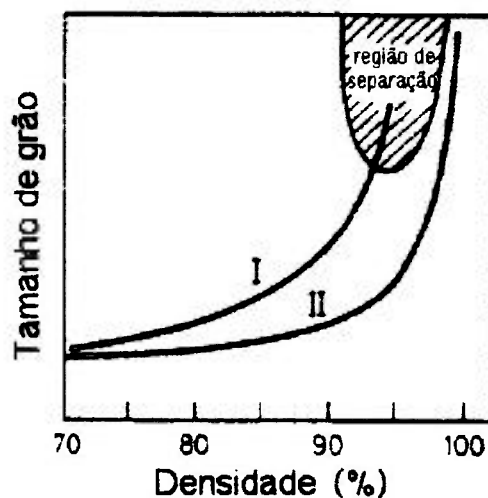


Figura 2.9- Mapa de sinterização do tamanho de grão/densidade. A curva II apresenta uma melhora na inibição do crescimento de grão em relação a curva I¹.

Enquanto o compacto se aproxima de uma completa densificação o crescimento de grão é acelerado e em certos casos, as condições de crescimento de grão exagerado englobando os poros podem ser alcançadas. O objetivo das modificações de sinterização é afastar o máximo possível a curva de tamanho de grão/densidade para a parte inferior à direita do gráfico (curva II), saindo da região de separação entre poros e contornos (região achurada da figura). Isto pode ser alcançado, por exemplo, pelo uso de aditivos de sinterização, taxas de aquecimento maiores e temperaturas de patamar mais baixas.

Em muitos compósitos a adição de segunda fase tem o efeito desejado, aumentando a razão entre a taxa de densificação e a taxa de crescimento de grão; partículas de segunda fase são muito eficientes na redução do crescimento de grão pela imobilização dos contornos (efeito de *pinning*)⁷⁶, enquanto a taxa de densificação de uma mistura de fases em forma de partículas, normalmente fica entre as taxas observadas para os constituintes puros.

2.3.2- Mecanismos de Sinterização

A sinterização pode ocorrer por meio de vários mecanismos. A Tabela 2.3 apresenta vários mecanismos, os quais podem ocorrer isoladamente ou em combinação para atingir a densificação.

Tabela 2.3 -Mecanismos de sinterização⁷⁷.

Tipo de Sinterização	Mecanismo de Transporte de Matéria	Força Motriz
Fase-vapor	Evaporação- Condensação	Diferença na pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferença na energia livre e potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso	Pressão de capilaridade e tensão superficial
Líquido reativo	Fluxo viscoso, solução-precipitação	Pressão de capilaridade e tensão superficial

Fase-Vapor

A força motriz para a sinterização na fase vapor é a diferença da pressão de vapor em função da curvatura da superfície. O material é transportado a partir da superfície das partículas, onde o raio de curvatura é positivo com pressão de vapor relativamente alta, para a região de contato entre as partículas, onde o raio de curvatura é negativo e a pressão de vapor é bem menor. Quanto menor a partícula, maior será o raio de curvatura positivo e maior a força motriz para o transporte via fase vapor. O transporte de matéria por este mecanismo modifica o formato dos poros e resulta em ligação entre as partículas adjacentes. Porém este

mecanismo não resulta em retração, devendo ser acompanhado por outros mecanismos que promovam transporte de matéria pelo volume.

Estado Sólido

A sinterização no estado sólido envolve transporte de matéria por difusão no volume. Utilizando-se o modelo de partículas esféricas em contato (Figura 2.10)²⁹, tem-se que a área de contato (área e formação do pescoço) é alterada pela transferência de matéria durante o processo de sinterização. Isto ocorre quando a energia térmica causa a migração de átomos ou íons via vacâncias (da rede) que existem no material. Num sistema de sinterização no qual existe diferenças de concentração de vacâncias de rede, a matéria vai da área de baixa concentração de vacâncias para a de alta concentração. Dependendo da curvatura “ ρ ” (Figura 2.10), a densidade de vacâncias na rede próxima ao pescoço torna-se maior, criando uma diferença entre esta área e as em equilíbrio. Conseqüentemente átomos migram em direção à região do pescoço. Em adição, já que a pressão de vapor muda em função da curvatura, também há o aumento do transporte de matéria via evaporação-condensação.

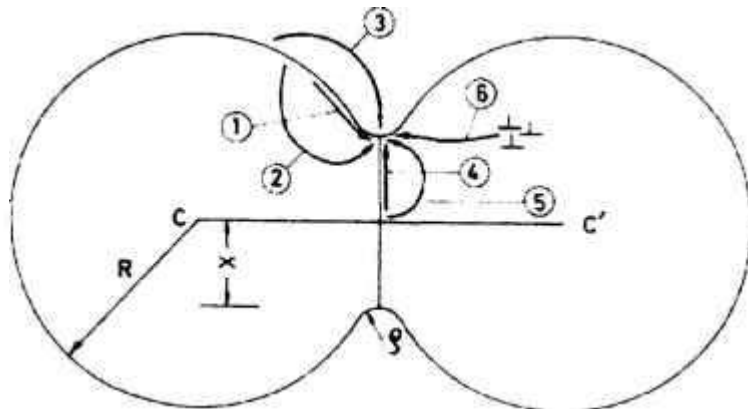


Figura 2.10- Modelo de esferas para o processo de sinterização com os caminhos alternativos para o transporte de matéria no estágio inicial da sinterização²⁹.

O transporte de matéria via estado sólido ocorre por diferentes caminhos pelos quais ocorre fluxo de matéria em resposta à força motriz de sinterização, ou seja, redução da energia livre do sistema. São identificados pelo caminho de difusão envolvido, a fonte e o absorvedor de matéria (Tabela 2.4). Pode-se dividir os mecanismos em duas classes: mecanismos de transporte por superfície (mecanismos 1, 2 e 3) e mecanismos de transporte

pela rede (4,5 e 6), sendo que apesar de todos contribuírem para o crescimento do pescoço, apenas os últimos promovem a densificação.

Tabela 2.4 –Mecanismos de transporte de matéria que atuam na sinterização.

Mecanismo	Caminho de transporte	Fonte	Absorvedor
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Difusão por vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contornos	Contornos de grãos	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contornos de grãos	Pescoço
6	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

Sinterização Ativada e sinterização com fase líquida

A taxa de sinterização de alguns materiais cerâmicos pode ser aumentada pela adição de pequenas quantidades de material, usualmente < 2%, dando origem a sinterização ativada. Considera-se que o material ativador segrega na superfície das partículas e no contorno entre as partículas e ativa o processo de difusão no contorno. Por exemplo, um aditivo efetivo para a alumina é o MgO^{29,38,39} que segrega no contorno de grão, reduzindo a mobilidade do contorno. Para o SnO₂, de difícil densificação sem a aplicação de pressão, são utilizados o MnO e CoO como ativadores da sinterização⁷⁸.

Para a sinterização com fase líquida é feita uma maior adição do material que auxilia a densificação (3 a 30 %vol). A maioria das cerâmicas comerciais possuem uma pequena quantidade de líquido reativo que acelera a taxa de densificação quando comparada ao sistema puro. Um tipo simples de líquido reativo é o líquido eutético na qual a fase primária é parcialmente solúvel. Exemplo inclui o BaTiO₃ com leve excesso de TiO₂ na composição que forma um líquido eutético rico em Ti em temperaturas acima de 1320 °C³⁹. Cerâmicas com estrutura covalente como as de SiC e Si₃N₄, são difíceis de serem sinterizadas como uma fase sólida simples mesmo em temperaturas elevadas e são frequentemente sinterizadas via fase líquida utilizando aditivos óxidos.

Quando uma pequena quantidade de segunda fase líquida está presente na microestrutura policristalina, sua distribuição entre os grãos primários é dependente do ângulo diedro³⁹. Para uma interface sólido líquido como na Figura 2.11 (a) onde há uma inclusão líquida interna ao material policristalino, o ângulo diedro é dado pela seguinte relação:

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sl} \cos \phi/2 \quad (2.5)$$

onde: γ_{ss} — energia interfacial sólido-sólido; γ_{sl} — energia interfacial sólido-líquido; ϕ —ângulo diedro

A Figura 2.11 (b) apresenta a distribuição da fase líquida entre a matriz de acordo com o ângulo diedro que é dependente da relação entre as energias interfaciais γ_{ss}/γ_{sl} . Quando γ_{ss}/γ_{sl} é igual ou maior que 2, $\phi=0$ e no equilíbrio as faces de todos os grãos são envolvidas pela fase secundária. Quando a razão γ_{ss}/γ_{sl} está entre 2 e $\sqrt{3}$, ϕ está na faixa de 0° e 60° e o líquido forma um esqueleto contínuo ao longo das arestas dos grãos, formando prismas aproximadamente triangulares na interseção dos três grãos. Quando a razão γ_{ss}/γ_{sl} está entre $\sqrt{3}$ e 1, ϕ está entre 60° a 120° e a segunda fase penetra parcialmente ao longo das linhas de junção. Para valores maiores de ϕ a segunda fase permanece discreta e tende a formar esferas³⁹.

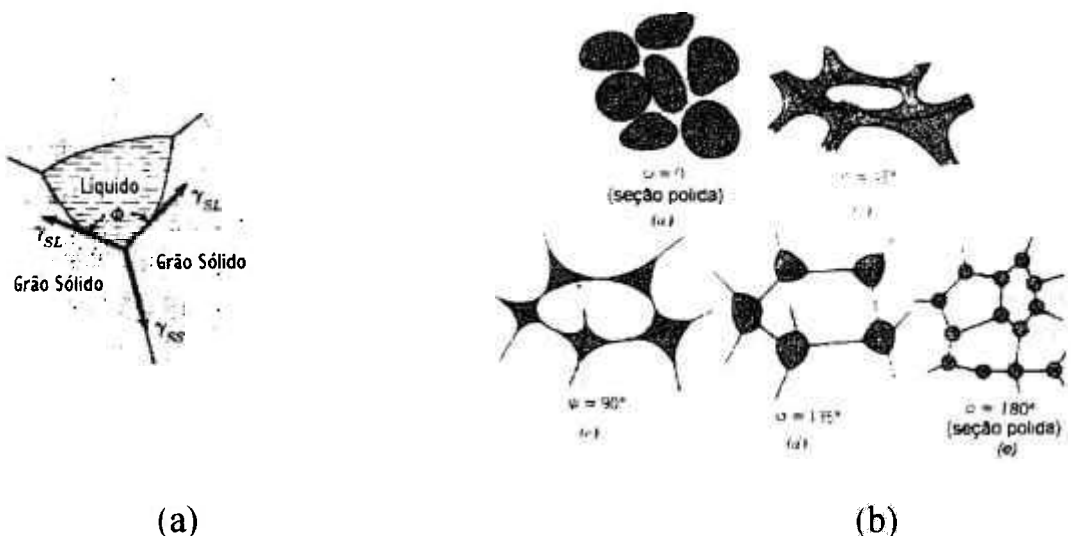


Figura 2.11– (a) ângulo diedro no equilíbrio para inclusão líquida em um policristal;
(b) distribuição da fase líquida de acordo com o ângulo diedro³⁹.

2.4- Propriedades Mecânicas dos Compósitos

A natureza frágil das cerâmicas tem levado à realização de trabalhos sobre a melhoria da tenacidade à fratura e resistência mecânica nos últimos 20 anos. As cerâmicas policristalinas, incluindo a grande variedade de óxidos e não-óxidos, apresentam os valores de tenacidade à fratura muito baixos (geralmente inferiores ou iguais a $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)³⁰, quando comparados ao metal, 15 a $150 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Os materiais cerâmicos aplicados em compósitos para fins estruturais raramente exibem deformação plástica abaixo de temperaturas de aproximadamente 1000°C . Sua resistência é conseqüentemente determinada pela extensão catastrófica de uma trinca desenvolvida a partir de falhas internas. Isto pode ser expresso pela equação 2.6 da mecânica da fratura⁷⁹:

$$\sigma_f = \frac{K_c}{Yc^{1/2}} \quad (2.6)$$

onde Y é uma constante adimensional dependente da geometria (não do tamanho) da falha, da geometria do campo de tensão e da amostra; c é o tamanho da falha; e K_c é a tenacidade a fratura. A implicação prática dessa equação é que a resistência pode ser melhorada tanto pela redução do tamanho do defeito no material (c), ou pelo aumento da tenacidade (K_c).

Tem-se obtido um grande progresso nas técnicas de processamento das cerâmicas a fim de reduzir a freqüência e o tamanho dos defeitos, aumentando-se a resistência do material. No entanto, os benefícios desse caminho à tenacidade são limitados, pois mesmo os materiais livres de defeitos possuem características microestruturais intrínsecas que atuam como falhas; por exemplo grãos e os contornos de grãos que trincam durante o carregamento. Além disso, materiais frágeis são sensíveis aos danos de superfície e podem ser enfraquecidos por defeitos acumulados durante serviço.

O segundo caminho para aumentar a resistência das cerâmicas é o aumento da tenacidade à fratura, que pode ser obtido mais efetivamente num nível microestrutural usando uma variedade de mecanismos, como deflexão de trinca, transformação de fase induzida por tensão, microtrincamento controlado e reforço por fibras^{80,81}.

A Figura 2.12 mostra dois tipos distintos de tenacificação obtidos em compósitos¹. O primeiro é a deflexão da trinca na qual o crescimento da trinca circunda a segunda fase que está na forma de particulados ou fibras. A trinca é desviada e avança para fora do seu plano original, onde a força motriz (modo I) ou o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca é reduzido localmente pelo desvio. Isto acarreta um crescimento lento da trinca, aumentando a tenacidade do material. O segundo tipo é observado em cerâmicas reforçadas com altas frações volumétricas de fibras longas paralelas; neste caso as trincas atravessam a matriz perdendo energia ao atingir as fibras. Este mecanismo é chamado de ponte de trinca (fiber bridging) e ocorre por meio do rompimento das ligações elásticas entre a matriz e a fibra. Após a falha da matriz, o carregamento sobre o compósito pode continuar até que a fibra falhe por destacamento (fiber debonding) e arrancamento da fibra (fiber pullout).

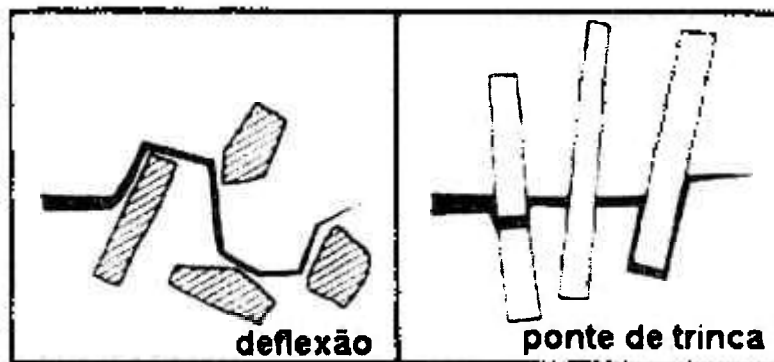


Figura 2.12- Ilustração esquemática do mecanismo de deflexão e ponte de trinca¹.

2.4.1-Mecânica da Fratura

A mecânica da fratura é o estudo das forças, tensões e deformações em trincas estacionárias ou dinâmicas. A natureza da fratura depende do material, estado de tensões, geometria, temperatura e taxa de deformação (carregamento) aplicada à peça⁸². Os materiais cerâmicos fraturam de maneira frágil, isto é, por um processo no qual pouca ou nenhuma deformação plástica ocorre e a trinca se propaga de maneira instável.

A concentração de tensões na ponta da trinca é caracterizada em termos dos fatores de intensidade de tensões K_I , K_{II} e K_{III} . Os índices referem-se à direção da aplicação da carga com relação à posição da trinca. Se a carga é perpendicular a trinca, como é típico nos casos dos ensaios de tração e flexão, o deslocamento é referenciado com modo I e representado por K_I , também chamado de “opening mode”. O modo I é característico para materiais frágeis, como as cerâmicas. O carregamento cisalhante é denominado modo II e modo III, representado por K_{II} e K_{III} , respectivamente. As direções de carregamento são mostradas na Figura 2.13⁷⁷.

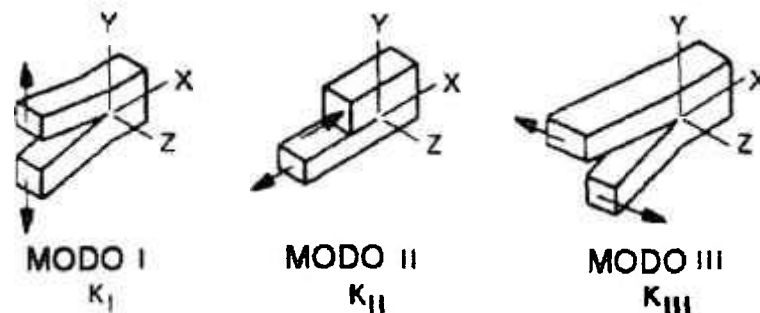


Figura 2.13- Três modos de carregamento utilizados na análise da mecânica da fratura linear elástica⁷⁷.

Griffith⁸³, demonstrou a importância dos defeitos microscópicos na resistência mecânica dos materiais frágeis. Uma população de fissuras contidas em um material frágil produz um concentrador de tensões de valor suficiente para alcançar a resistência coesiva teórica nessas regiões, mesmo sob uma tensão nominal menor que o valor teórico.

Quando a trinca se propaga de modo frágil, produz um aumento na área superficial da trinca. Para o aumento da área superficial é necessário que a energia supere a força coesiva dos átomos, ou seja aumente a energia superficial. A fonte para o aumento da energia superficial é a energia de deformação elástica, que é liberada com a propagação da trinca³¹.

Griffith³¹ argumentou que o total de energia potencial, U , de um corpo com trinca deformado elasticamente contém 3 componentes:

- U_o , energia de deformação elástica equivalente a de um corpo sem trinca;
- U_s , energia superficial da área total da superfície da trinca. Este fator é positivo;
- W_r , trabalho feito pelas forças que separam as faces da trinca. Este fator é negativo porque reduz a energia de deformação elástica .

Portanto a energia potencial total pode ser expressa como:

$$U = U_o + U_s - W_r \quad (2.7)$$

A trinca somente se propagará se a energia potencial total do sistema diminuir, ou seja:

$$\frac{dU}{dc} < 0$$

Uma vez que, por definição U_o da equação 2.7 é independente do tamanho da trinca, tem-se:

$$\frac{dU}{dc} = \frac{dU_s}{dc} - \frac{dW_r}{dc} < 0 \quad (2.8)$$

Griffith³¹ propôs o seguinte critério para a propagação da trinca: a trinca se propaga quando a redução na energia de deformação elástica for pelo menos igual a energia requerida para criar nova superfície de trinca. Este critério pode ser usado para determinar o valor de tensão de resistência que acarreta a propagação de uma trinca de certo tamanho, causando fratura frágil. A tensão requerida para propagar uma trinca no material frágil, de acordo com o critério de Griffith, em função do tamanho da trinca é expressa pela equação 2.9 :

$$\sigma = \left[\frac{2E\gamma_s}{\pi c} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

onde: σ : tensão de resistência que acarreta propagação da trinca; E : módulo de elasticidade; γ_s : energia superficial; c : metade do comprimento da trinca.

A distribuição de tensões em torno da trinca é expressa pelo fator de intensidade de tensões, K de acordo com a equação 2.10:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi c} \quad (2.10)$$

onde: σ : tensão nominal; Y : constante adimensional que depende da geometria do carregamento e da configuração da trinca; c : metade do comprimento da trinca.

A propagação do defeito em forma de trinca ocorre quando o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca alcança o valor crítico, K_{IC} , acarretando a fratura do material. Portanto K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) mede a tenacidade à fratura do material e pode ser considerado um parâmetro importante para caracterização de materiais cerâmicos. Quanto maior a tenacidade, mais difícil é a iniciação e a propagação da trinca no material.

A equação geral da tensão de fratura (σ_f) de um material contendo trincas (eq.2.9) é igual a equação da tensão de fratura requerida para a propagação da trinca (eq.2.10) conforme mostra a equação 2.11:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left[\frac{2E\gamma_s}{c} \right]^{1/2} = \frac{K_{IC}}{Yc^{1/2}} \quad (2.11)$$

Onde K_{IC} é o valor crítico de K_I para fratura. O K_{IC} é portanto equivalente a $(2E\gamma_s)^{1/2}$ para uma fratura ideal, quando se aplica os princípios da mecânica da fratura linear elástica⁸².

2.4.2-Mecanismos de Tenacificação nos Compósitos Particulados

Assim como os CMCs com reforço de whisker e fibras, um dos objetivos primários da adição de reforço com particulados é o controle e otimização da microestrutura para melhorar as propriedades mecânicas. Projetando-se a microestrutura pode-se criar mecanismos de tenacificação tais como deflexão da trinca, ramificação da trinca, tenacificação por microtrincamento e tenacificação por transformação de fase. Todos estes mecanismos redistribuem a tensão na ponta da trinca e aumentam a energia necessária à propagação da trinca através do material, resultando em um caminho mais tortuoso da trinca, fazendo com que aumente o comportamento da curva R (curva de resistência)^{1,27,80}.

Deflexão da trinca: Este é o método primário para tenacificação na maior parte dos compósitos com particulados. Particulados com alto módulo de elasticidade podem fazer com que a propagação da trinca tenha uma trajetória ao redor da partícula ao invés de simplesmente atravessá-la. Esta mudança no percurso da trinca aumenta o tamanho da trinca tornando-a mais tortuosa. Alguns fatores que afetam a deflexão da trinca são: (i) tamanho do particulado e razão de aspecto; (ii) compatibilidade química entre a matriz e o particulado; (iii) combinação dos coeficientes de expansão térmica da matriz (α_m) e do particulado (α_p)^{84,85,86}.

Muitos sistemas são projetados de forma a tomar vantagem da tensão gerada entre a matriz e o reforço devido a diferença de coeficiente de expansão térmica ($\alpha_p - \alpha_m$)^{86,87}. O sistema TiC(p)/SiC é um exemplo onde ambos materiais são resistentes, duros e possuem alto módulo de elasticidade, portanto, poderia se esperar que a deflexão de trinca não tivesse um papel significativo neste compósito^{27,88}. No entanto, o coeficiente de expansão térmica (α) do TiC é quase o dobro do SiC, criando um campo de tensão residual durante o resfriamento, após sinterização. Este campo de tensão deflete a propagação da trinca como é mostrado na Figura 2.14. Quando $\alpha_p > \alpha_m$, o resfriamento a partir da temperatura de sinterização coloca o particulado em tração e a matriz em compressão. Se a matriz possui um α maior que o das inclusões de particulados, a deflexão da trinca ocorre com a mudança da trajetória da trinca percorrendo um caminho mais próximo do particulado.

O tamanho do particulado é crítico na efetividade deste mecanismo. A magnitude da tensão gerada pela diferença de α é diretamente dependente do tamanho da partícula. Há geralmente, um tamanho ótimo para a tenacificação: se a partícula for muito pequena, o campo de tensão gerado é desprezível e não afeta o caminho da trinca; se o

tamanho da partícula for muito grande, a tensão pode danificar a matriz por um microtrincamento externo. Liv and Ownby²⁸, encontraram que o tamanho ótimo do particulado TiB₂ na matriz de alumina é 3-6 μm , ao passo que Niihara e Nakahira⁸⁹ conseguiram excelentes resultados de tenacidade à fratura com nanocompósitos de SiC na matriz de Al₂O₃.

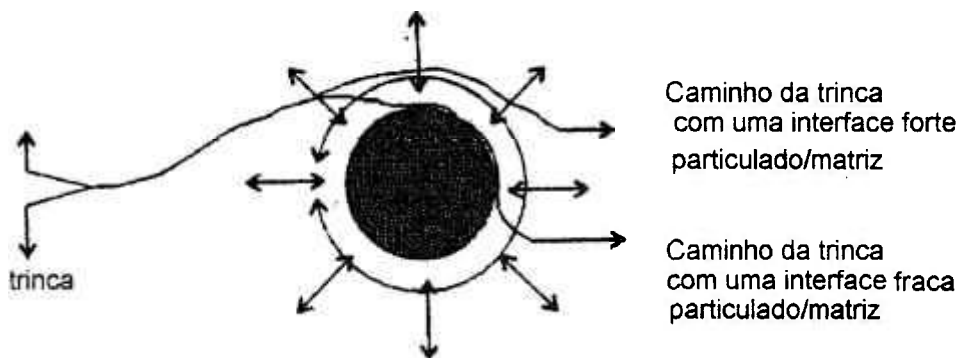


Figura 2.14- Esquema de propagação de uma trinca sendo defletida por um campo de tensões ao redor de uma partícula de TiC (alto α) em matriz de SiC (baixo α)²⁷.

Microtrincamento: Inclusões de particulados podem causar microtrincamento dentro e ao redor da partícula, devido a diferença de α , transformação de fase ou a resposta elástica a um campo de tensão de uma trinca se aproximando.

Uma quantidade apropriada de microtrincamento pode causar a deflexão da trinca, ou originar sua ramificação. Porém deve ser dito que este mecanismo pode ser detrimental ao compósito tanto quanto benéfico. Quando a densidade de microtrincas aumenta, estas podem se ligar e causar uma falha catastrófica inesperada no compósito. Um "design" apropriado do compósito pode limitar a formação das microtrincas à zona de processo (process zone) ao redor da ponta da trinca, por onde a limitação da resistência imposta pela presença de microtrincas pode ser mantida a um mínimo. Desta forma o compósito retém tanto boa resistência mecânica quanto tenacidade²⁷.

Ramificação da trinca: A energia de fratura e todos os mecanismos de tenacificação são ao menos duplicados quando existem duas trincas propagando em concorrência. Este mecanismo pode na realidade, ser comum em CMCs com reforço de particulados, no entanto, ele provavelmente nunca ocorrerá espontaneamente. Normalmente a ramificação da trinca resulta da combinação do microtrincamento da matriz e da deflexão da trinca (Figura 2.15)²⁷.

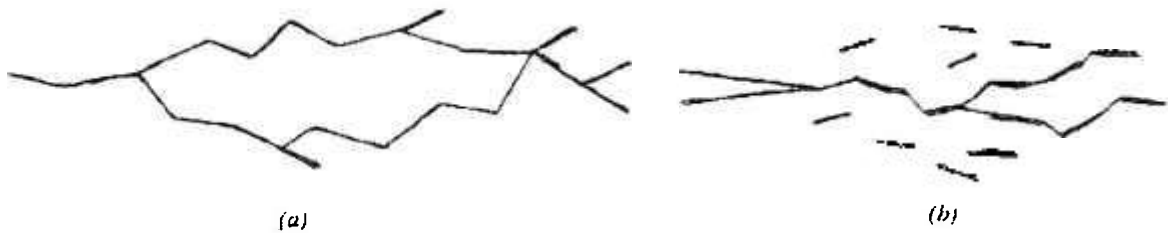


Figura 2.15- (a) Ramificação da trinca em conjunto com deflexão da trinca;
 (b) Ramificação da trinca em conjunto com microtrincamento ²⁷.

Tenacificação por Transformação de fase: O aumento da tenacidade pode ser produzido em compósitos particulados se o particulado adicionado sofre uma transformação de fase envolvendo aumento de volume.

Trabalhos nesta área têm focado quase que exclusivamente a adição de zircônia tetragonal à matriz cerâmica, onde a ZrO_2 transforma-se martensiticamente da fase tetragonal para a monoclinica durante a fratura ^{90,91}. Pesquisas têm demonstrado que o tamanho dos grãos da t- ZrO_2 devem ser da ordem de um tamanho crítico ⁹². As partículas menores a este tamanho crítico não se transformam e as muito maiores transformam-se espontaneamente. Este intervalo de valor no tamanho crítico, depende da composição da matriz e da fração volumétrica da zircônia no compósito. A matriz comprime o reforço de ZrO_2 prevenindo a expansão volumétrica e, quanto maior o módulo de elasticidade da matriz, maior será a capacidade de manter a partícula de ZrO_2 na forma tetragonal. Compósitos de alumina-zircônia são os compósitos que apresentam tenacificação por transformação de fase, mais extensivamente estudados. A matriz de alumina possui rigidez quase duas vezes maior que a da zircônia, sendo assim o reforço com t- ZrO_2 pode ter tamanho de grão tão grande quanto $0,5 \mu m$ e ainda permanecer na fase tetragonal ^{93,94}.

Porém a tenacificação por transformação de fase não é o único mecanismo disponível nas cerâmicas à base de zircônia. Pode ocorrer a associação de mecanismos diferentes resultando numa maior tenacificação. A transformação t-m, tanto durante o processamento quanto durante a fratura, pode causar microtrincas na matriz as quais aliviam as tensões durante a propagação da trinca. As partículas de zircônia também agem como particulados que podem defletir a trinca.

2.4.3-Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura

Dureza

Dentre as várias propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, a dureza é de fundamental importância e pode ser facilmente avaliada em amostras com pequeno volume de material.

Existe uma grande variedade de testes que visam dar alguma medida da dureza dos materiais. Eles variam desde a escala de Mohs, onde um determinado material é riscado por outro, até a medida de uma impressão deixada por um indentador de geometria conhecida sob uma dada carga (Vickers, Knoop, Brinnell, etc). No entanto, não há uma propriedade bem definida dos materiais chamada dureza, e o que todos estes testes medem é a combinação do comportamento elástico- plástico desses materiais.

Quanto a carga aplicada, a dureza pode ser considerada como “microdureza” quando são utilizadas cargas na faixa de 0,049N a 0,49N, ou “dureza de baixa carga” com cargas de 1,96N a 98,1N. A impressão Vickers, nesta última faixa de carga, apresenta diagonais na ordem de 50 a 200 μm , o que facilita sua observação em microscópio óptico⁹⁵.

A dureza Vickers baseia-se em uma pirâmide de 136° que é pressionada com uma força constante, F , para dentro da superfície da amostra em tempo determinado (Figura 2.16). No final do período de carregamento a pirâmide é removida e o comprimento das diagonais, d , é medido. A dureza é a força dividida pela área da superfície de contato da impressão de acordo com a equação 2.12:

$$H_v = \frac{F}{A} = \frac{2F \text{sen}(136^\circ/2)}{d^2} \quad (2.12)$$

A dureza dos materiais duros possui uma dependência com a carga aplicada⁹⁶, ou seja aumentando-se a carga a dureza diminui até um certo valor a partir do qual ela se mantém constante. Tem sido observado que isto ocorre devido a dureza Vickers se relacionar não somente com o tamanho da impressão, mas também com as trincas que se estendem a partir dos vértices da impressão⁹⁷. Considerando-se que as trincas ocorrem durante o carregamento, uma parte da energia, que seria usada para criar a impressão, é dissipada pela formação da trinca^{97,98}. Sob este ponto de vista, as trincas das impressões Vickers podem ser bem

desenvolvidas com a aplicação de cargas a partir das quais a dureza apresenta valores constantes⁹⁹.

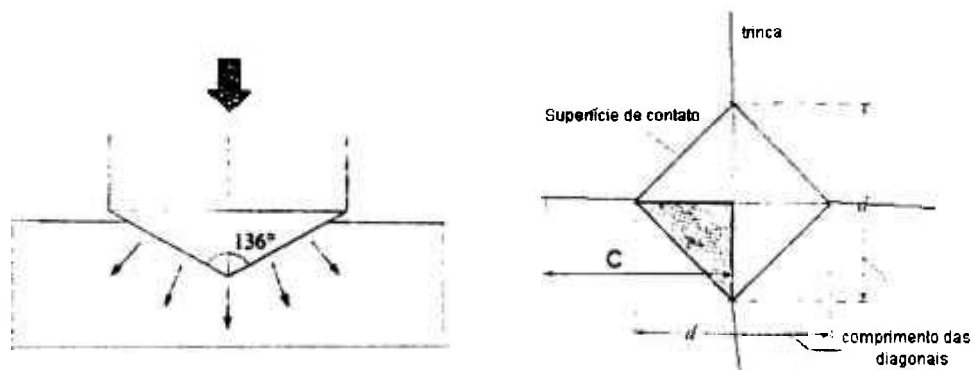


Figura 2.16- Teste de dureza Vickers³¹.

Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura, ou fator de intensidade crítica de tensão é um parâmetro importante requerido para prever a performance mecânica dos materiais estruturais. Vários métodos experimentais são disponíveis para sua medida^{100,101}. Um dos métodos mais utilizado e discutido nos últimos anos é o da impressão de dureza, que fornece valores para o Modo I do fator de intensidade crítico de tensão “ K_{IC} ”. Ele é particularmente útil para materiais frágeis com baixa tenacidade à fratura, uma vez que é simples e rápido; baseia-se no teste de dureza padrão e requer uma pequena área de uma amostra plana e polida. Em princípio o método mede o tamanho das trincas formadas ao redor da impressão na superfície da amostra. As trincas são geradas por cargas acima da carga crítica, P , necessária para o início das trincas^{102,103,104}.

Porém este método apresenta algumas complicações: (i) a precisão com a qual o comprimento da trinca pode ser medido, (ii) todos os modelos dados na literatura para a fratura por impressão Vickers, assumem que podem ocorrer dois sistemas diferentes de trinca, o tipo Palmqvist e o radial-mediano, (iii) existe uma grande diversidade de equações na literatura para a determinação e cálculo da tenacidade à fratura e (iv) são observadas discrepâncias entre os resultados obtidos por este método e outro convencional, como o “single edge notched beam (SENB)”^{101,104}.

O perfil das trincas induzidas por impressão Vickers num material frágil pode ser classificado em dois tipos: tipo radial-mediano e tipo Palmqvist¹⁰⁵. Para uma mesma carga, materiais diferentes apresentam perfis de trincas diferentes. Por exemplo, com a carga de 100N amostras de Al_2O_3 - pura, o perfil da trinca é radial-mediano, ao passo que amostras de

zirconia tetragonal policristalina (TZP) apresentam trincas do tipo Palmqvist¹⁰⁶. Quando a tenacidade à fratura do material é baixa, o perfil da trinca parece ser, na maioria das vezes, do tipo radial-mediana. Ao contrário, se os valores de K_{IC} são suficientemente altos, a trinca é do tipo Palmqvist. No entanto a transição de um perfil para outro é função da carga aplicada e das propriedades do material^{96,97,104}.

Quando as trincas são classificadas como do tipo radial-mediana, o K_{IC} pode ser calculado usando-se a equação de Anstis e col.¹⁰⁷ que emprega a mecânica da fratura bidimensional simplificada:

$$K_{IC} = 0,016 \frac{P}{c^{3/2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Onde: P: a carga aplicada em N;

c: comprimento da trinca medida do centro da impressão até a ponta da trinca (m);

E: módulo de elasticidade (GPa);

H: dureza Vickers (GPa).

Foi desenvolvida uma equação para se obter valores de K_{IC} dos materiais frágeis, independentemente do perfil da trinca¹⁰⁶. Os valores de K_{IC} são tratados em função de ν (razão de Poisson), H e E . Acredita-se que esta equação seja mais universal que as anteriores.

$$\left(\frac{K_{IC} \cdot \phi}{H \cdot a^{1/2}} \right) \left(\frac{H}{E \cdot \phi} \right)^{0.4} \cdot \alpha = \left(\frac{c}{a} \right)^{\left(\frac{c}{18 \cdot a} - 1,51 \right)} \quad (2.14)$$

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 - \nu} \right)^4 \right] \quad (2.15)$$

Onde: E: módulo de elasticidade (GPa);

H: dureza Vickers (GPa).

c: comprimento da trinca medida do centro da impressão até a ponta da trinca (m);

a: semi-diagonal da impressão (m);

ν : razão de Poisson;

ϕ : fator de constrição igual a 3 (adotado para materiais cerâmicos)

Neste capítulo são apresentadas as técnicas empregadas para a caracterização física e química dos pós utilizados neste trabalho e os resultados destas análises. Em seguida é descrito o processamento adotado para obtenção das pastilhas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NbC}$. No último item, são descritas as técnicas utilizadas na caracterização destes compostos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ nas concentrações de 10, 20 e 40% em massa de NbC. Primeiramente, foram processadas amostras que continham o pó de NbC como recebido do fabricante, ou seja, sem moagem prévia, sendo sinterizadas a $1750^\circ\text{C}/15$ min. Após estudo de moagem do NbC, novas amostras foram preparadas com NbC moído por 30h, presente nas mesmas concentrações das anteriores. Para se avaliar o efeito do Y_2O_3 , adicionou-se 3% em massa deste óxido à alumina, obtendo-se então, as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xNbC}$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3)\text{-xNbC}$, onde $x= 10, 20$ e 40% em peso de NbC moído, que foram sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/30\text{min}$ e $1750^\circ\text{C}/15$ min.

A princípio os materiais de partida foram analisados química e fisicamente para posteriormente passar pelo processo de conformação. Na última etapa, os compósitos foram analisados quanto a densificação, fases presentes, microestrutura e propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura).

3.1- Análise dos Pós

Para obtenção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, foram realizadas análises físicas e químicas das matérias primas de partida, alumina (Al_2O_3) A-16 Alcoa e o carbetto de nióbio (NbC) da Hermann C. Starck Berlim. O pó de NbC foi analisado como recebido do fabricante e após moagem de 30 horas em moinho bolas utilizando-se esferas de alumina e jarro de polietileno. O óxido de ítrio (Y_2O_3) da Merck, que foi adicionado em pequenas quantidades numa segunda etapa, possui 99,9 % de pureza e não passou por análise prévia.

Foram realizadas as seguintes análises: teor de impurezas metálicas (espectroscopia semiquantitativa); determinação do teor de carbono no NbC; medidas da distribuição do tamanho de partículas (método de sedimentação); superfície específica (método de BET); análise da morfologia das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.1.1 - Teor de Pureza

Com a finalidade de determinar os teores de impurezas metálicas nos pós de Al_2O_3 , NbC e do NbC moído por 30h, foram feitas análises de espectroscopia semiquantitativa. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os teores em porcentagem em peso das impurezas metálicas detectadas nestes pós.

Tabela 3.1-Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa da Al_2O_3

Impureza	quantidade (% peso)
Si	0,012
Fe	0,003
Ga	0,003
Mg	0,030
Cr	< 0,001
Ca	0,035
Ti	<0,0020
V	<0,0020
Na	0,010
Zn	<0,0020
Ni	<0,0010
Outros	0,0015
Total	<0,1025

A porcentagem de impurezas na alumina e no NbC sem moer é relativamente baixa, em torno de 0,1% e 0,5% respectivamente. As impurezas em quantidades mais significativas na alumina são o magnésio (300 ppm) e o cálcio (350 ppm). No NbC tem-se fósforo e zinco em maiores quantidades (1500 ppm), seguidos do ferro e alumínio (800 ppm).

Após moagem em moinho de bolas com esferas de alumina por 30h, aumentou a concentração de Al para 1% no NbC. Outros elementos como o Si, Mg, e Ca, normalmente utilizados na fabricação de corpos de alumina, também tiveram suas concentrações aumentadas devido a contaminação do pó pelos meios de moagem. Dessa forma a contaminação por elementos metálicos neste material ficou em torno de 1,5 %, sendo que os

demais elementos mantiveram quantidades similares às apresentadas pelo NbC sem a moagem.

Tabela 3.2-Valores de teor de impurezas obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa do NbC e do NbC moído 30 h.

impureza	NbC quantidade (% peso)	NbC (moagem 30h) quantidade (% peso)
B	<0,003	<0,003
P	<0,15	<0,15
Fe	0,08	0,05
Cr	0,0045	<0,0045
Ni	0,0045	<0,0045
Zn	<0,15	<0,15
Si	<0,006	0,06
Al	0,08	1
Mn	<0,0015	<0,0015
Mg	<0,0045	0,015
Pb	<0,0045	<0,0045
Sn	<0,003	<0,003
Bi	<0,0015	<0,0015
V	<0,003	<0,003
Cu	<0,0045	0,005
Co	0,03	<0,0045
Ca	<0,0075	0,03
Sb	<0,0045	<0,0045
Total	<0,5425	<1,4945

3.1.2 –Determinação do Teor de Carbono no NbC

O teor de carbono do carbeto de nióbio foi determinado pela técnica analítica de fusão em atmosfera de oxigênio com determinação do teor de carbono pelo detetor via radiação infravermelho. O equipamento utilizado foi um analisador de carbono Leco CSC244.

A quantidade de carbono no NbC determinado por esta técnica foi de 11,71% em peso. Se o Nb e o C estivessem estequiometricamente presentes no material a quantidade nominal de carbono seria de 11,44%. Portanto, admite-se que a quantidade em excesso de carbono presente no material de 0,27% em peso, está na forma de carbono livre não ligado ao Nb, valor este que pode ser ainda maior se for considerado que o NbC utilizado possui uma razão estequiométrica de carbono-nióbio menor que 1.

3.1.3-Distribuição de Tamanho de Partículas

Para a determinação da distribuição de tamanho de partícula do Al_2O_3 e do NbC foi utilizado o aparelho Sedigraph modelo 5100 da marca Micromeritics, que mede partículas com diâmetro na faixa de 0,1 a 300 μm , registrando a porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas. A concentração das partículas em suspensão em função do tempo e da altura de sedimentação é determinada por meio da incidência um feixe de raios X. A célula de sedimentação onde se localiza a amostra é deslocada perpendicular e continuamente em relação ao feixe incidente. A velocidade de sedimentação das partículas é calculada pela lei de Stokes (equação 3.1), a qual se aplica às partículas com formato esférico. Na prática, partículas esféricas não são encontradas, então seu tamanho é descrito pelo diâmetro de uma esfera do mesmo material com a mesma massa da partícula em questão denominado diâmetro esférico equivalente. A velocidade de Stokes (terminal) é dada por v , onde: ρ_s é a densidade da partícula, ρ_l é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade, d é o diâmetro da partícula e η a viscosidade do fluido.

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g \cdot d^2}{18 \cdot \eta} \quad (3.1)$$

Os resultados da distribuição do tamanho de partícula para a Al_2O_3 e o NbC como recebidos dos fornecedores estão apresentados na Figura 3.1, gráfico de massa acumulada em

função do diâmetro equivalente. Através desses resultados, encontram-se os valores para o diâmetro médio da Al_2O_3 de $0,4 \mu m$ e para o NbC de $4,0 \mu m$, ou seja, existe uma diferença de uma ordem de grandeza entre os valores de diâmetro médio equivalente desses materiais.

Considerando-se que partículas tão grandes quanto $20 \mu m$ estão presentes no pó de NbC como recebido do fabricante e devido à necessidade de se utilizar pós relativamente finos em cerâmicas avançadas, o NbC foi submetido a um processo de moagem para diminuição do tamanho de suas partículas. A moagem foi realizada em moinho de bolas com esferas de alumina, jarro de polietileno e álcool isopropílico como meio líquido.

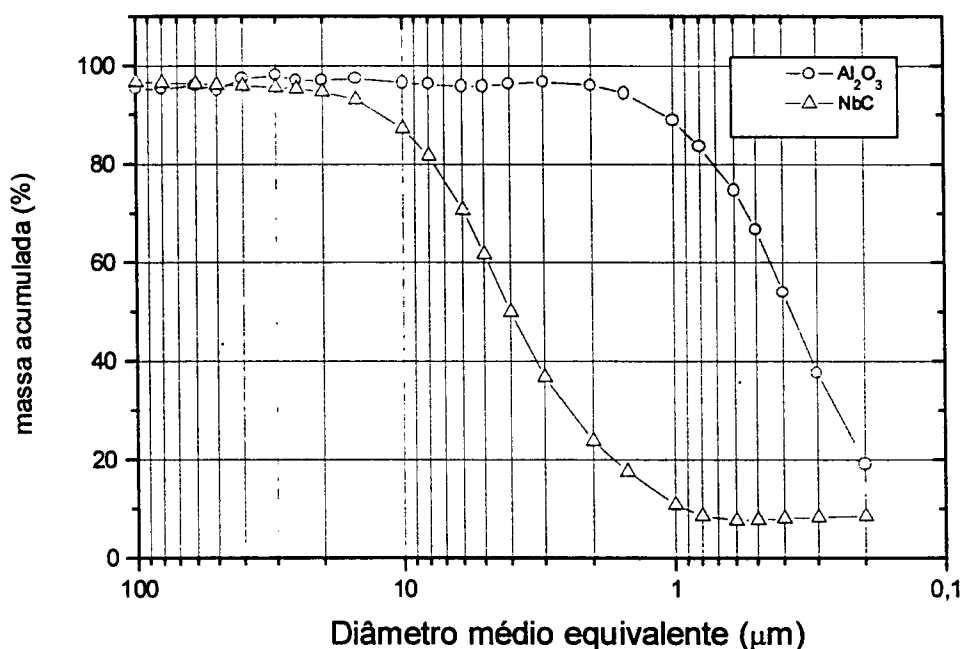


Figura 3.1- Valores de massa acumulada (%) versus diâmetro equivalente (μm), obtidos para os pós de Al_2O_3 e NbC pela técnica de sedimentação.

O processo de moagem foi executado em três etapas de 10 horas, totalizando 30h de moagem. Ao término de cada etapa, foi extraído em torno de 1g do material para análise em sedígrafo. A Figura 3.2 apresenta as várias curvas de distribuição do tamanho de partícula do NbC com diferentes tempos de moagem. Observa-se por este gráfico que aumentando-se o tempo de moagem do NbC as curvas de distribuição de tamanho de partícula deslocam-se para a região de tamanhos de partículas menores. Também pode-se perceber que a porcentagem de partículas finas, abaixo de $1 \mu m$, aumenta com o tempo de moagem indicando uma maior concentração de partículas finas presentes nos pós com maiores tempos de moagem.

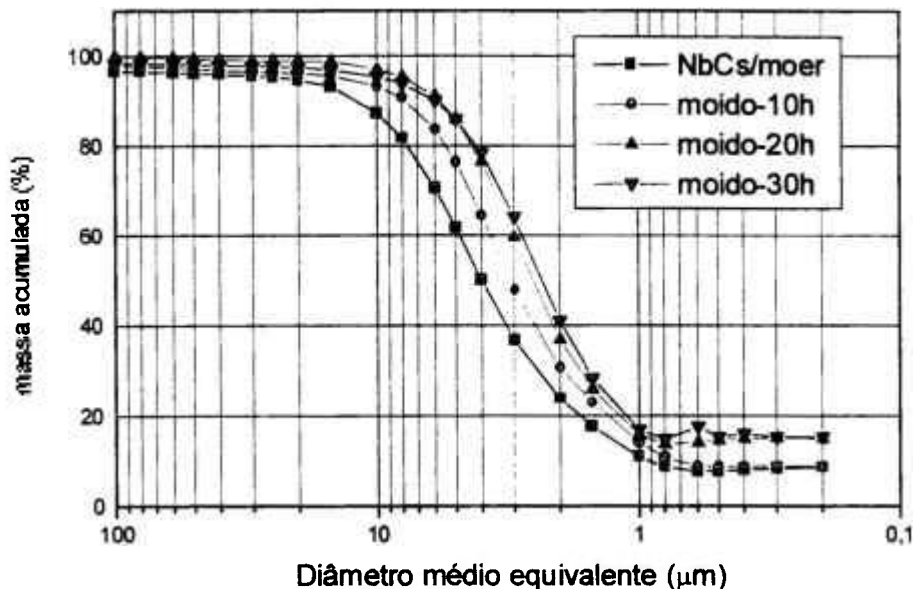


Figura 3.2-Valores de massa acumulada (%) versus diâmetro equivalente (μm), obtidos para o pó de NbC moído em vários tempos.

A Figura 3.3 apresenta um gráfico da variação do tamanho médio de partícula obtido em cada distribuição em função do tempo de moagem. O diâmetro médio do pó de NbC após 30 h de moagem passou a ser $2,4 \mu\text{m}$, totalizando uma redução de aproximadamente 40% do diâmetro médio. A contaminação de alumina no pó de NbC, devido ao desgaste das esferas de moagem, foi determinada pesando-se as esferas antes e após a moagem, obtendo-se a contaminação de 2,5%, que foi levada em consideração nas composições das amostras.

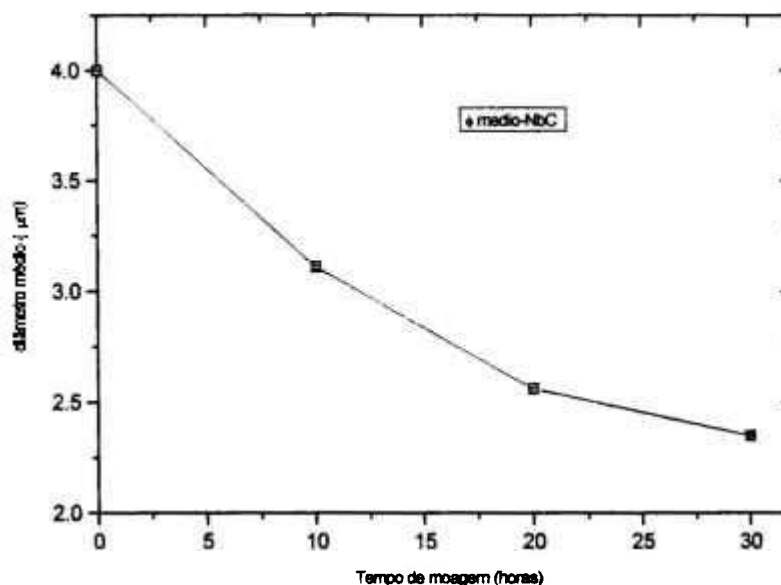


Figura 3.3- Diâmetro médio de partículas de NbC em função do tempo de moagem.

3.1.4-Superfície Específica

Foi feita análise para determinar a superfície específica das partículas de Al_2O_3 , NbC sem moer e moído por 30 h, no equipamento Quantachrome Nova 1200, versão 3.0. O método é aplicado para determinação de superfície específica de substâncias sólidas de acordo com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller)¹⁰⁸.

Substâncias sólidas possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície. A dependência da quantidade de gás adsorvida à pressão uniforme e temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção. A partir da isoterma de adsorção, pode ser calculado o número de moléculas de gás que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície. Este número, multiplicado pelo espaço ocupado por uma única molécula, resulta na área total de superfície da substância sólida. O método permite a determinação da área específica, uma vez que a massa da amostra é conhecida. Quanto maior a superfície específica menor o tamanho das partículas e mais reativo é o pó.

A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos nas análises de superfície específica dos pós utilizados no processamento dos compósitos alumina-carbeto de nióbio. A alumina sendo mais fina que o NbC, apresenta um valor de superfície específica bem maior que o NbC sem moer e o NbC moído 30h. Devido ao fato do NbC apresentar baixa superfície específica e também pelo seu valor estar próximo do limite de detecção do equipamento, não observou-se uma diferença significativa entre os resultados do NbC sem moer e o moído 30 h.

Tabela 3.3 - Valores de área específica dos pós de Al_2O_3 , NbC e NbC moído.

Material	Área específica (m^2/g)
Al_2O_3	8,96
NbC	1,04
NbC(moído)	1,21

3.15-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia dos pós foi feita por MEV, em equipamento Philips modelo XL 30. As amostras foram preparadas por dispersão. Para este método retirou-se uma pequena alíquota do material e preparou-se a dispersão em álcool isopropílico P.A.. Colocou-se então algumas gotas desta dispersão em um suporte metálico específico e o conjunto foi colocado em estufa a 45 °C para eliminação do solvente orgânico. Uma fina camada de material formou-se na superfície do suporte. Antes da análise, um recobrimento de ouro foi aplicado por *sputtering* para tornar a amostra condutora e melhorar a observação em MEV.

Na Figura 3.4 são apresentadas as micrografias dos materiais empregados neste trabalho obtidas por MEV. Por meio desta análise verifica-se que o pó de Al_2O_3 é bem fino (Figura 3.4a), com grãos da ordem de 0,3 μm , enquanto o NbC (Figura 3.4b) apresenta partículas maiores e de formato irregular. Observa-se, também, a diferença na morfologia e tamanho de partículas dos dois pós de NbC. A micrografia do NbC moído (Figura 3.4c) apresenta partículas menores em relação ao do NbC como recebido do fabricante.

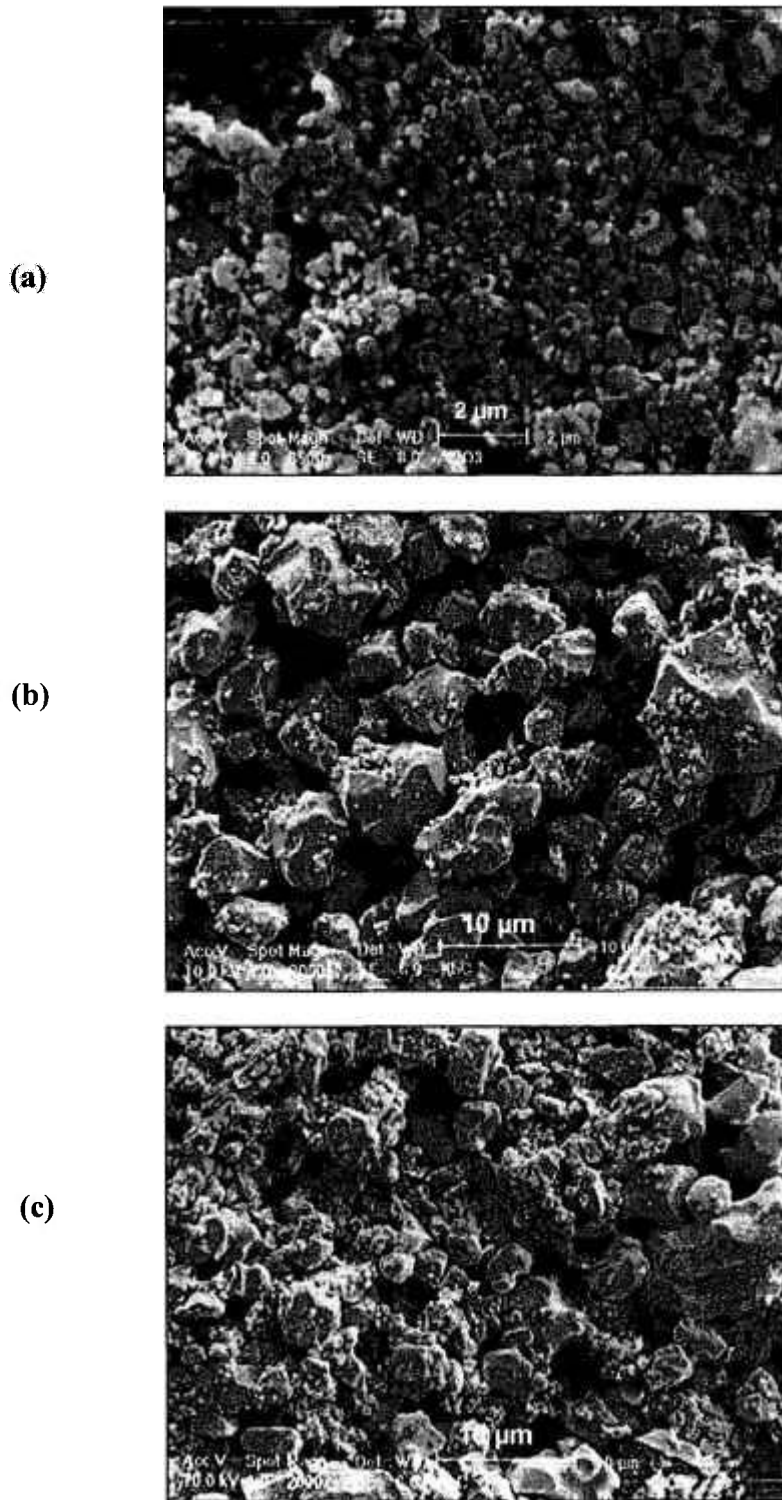


Figura 3.4-Micrografia eletrônica de varredura dos pós: (a) Al₂O₃, (b) NbC e (c)NbC moído.

3.2-Processamento das amostras

Uma importante vantagem dos compósitos com particulados sobre os compósitos com whiskers e fibras, é que podem ser preparados pelas técnicas de processamento desenvolvidas para as cerâmicas convencionais. Estas técnicas são simples, mais econômicas e as condições não são muito diferentes daquelas empregadas à matriz sem reforço. Outra vantagem é o fato de não oferecerem riscos à saúde como os whiskers de pequeno diâmetro^{1,26}.

Para o estudo da $Al_2O_3:NbC$ foram tomados alguns parâmetros como variáveis de processo, sendo o material processado avaliado em função dos seguintes parâmetros:

- Porcentagem de particulado adicionado à matriz, estipulado em três concentrações diferentes, 10, 20 e 40 % em peso;
- Tamanho de partícula do NbC, sendo utilizado um grupo de amostras com o NbC como recebido do fabricante e outro com o NbC moído 30h;
- Introdução de aditivo de sinterização, neste caso o Y_2O_3 ;
- Sinterização com diferentes temperaturas e tempos de patamar.

Os compósitos de Al_2O_3-NbC foram preparados nas seguintes composições:

- Al_2O_3-xNbC (NbC sem moer);
- Al_2O_3-xNbC e $(Al_2O_3 3\%Y_2O_3)-xNbC$ (NbC moído 30h);
onde x= 10, 20 e 40% em peso

A Figura 3.5 apresenta o fluxograma descritivo da seqüência de preparação e análise das amostras do compósito.

Para se obter uma maior homogeneidade entre os pós de Al_2O_3 e a Y_2O_3 , estes foram misturados separadamente em moinho de bolas por 10 h. As composições de alumina e carbeto de nióbio, depois de pesadas, foram misturadas a seco em misturador tipo turbula por 1 hora e em seguida misturada por 10h em moinho de bolas com esferas de alumina, jarro de polietileno e álcool isopropílico.

Após a homogeneização, as misturas foram secas em estufa a 100 °C por 5 h sendo posteriormente desaglomeradas em almofariz de ágata e passadas em peneira # 100, para a formação de grânulos que facilitam a compactação.

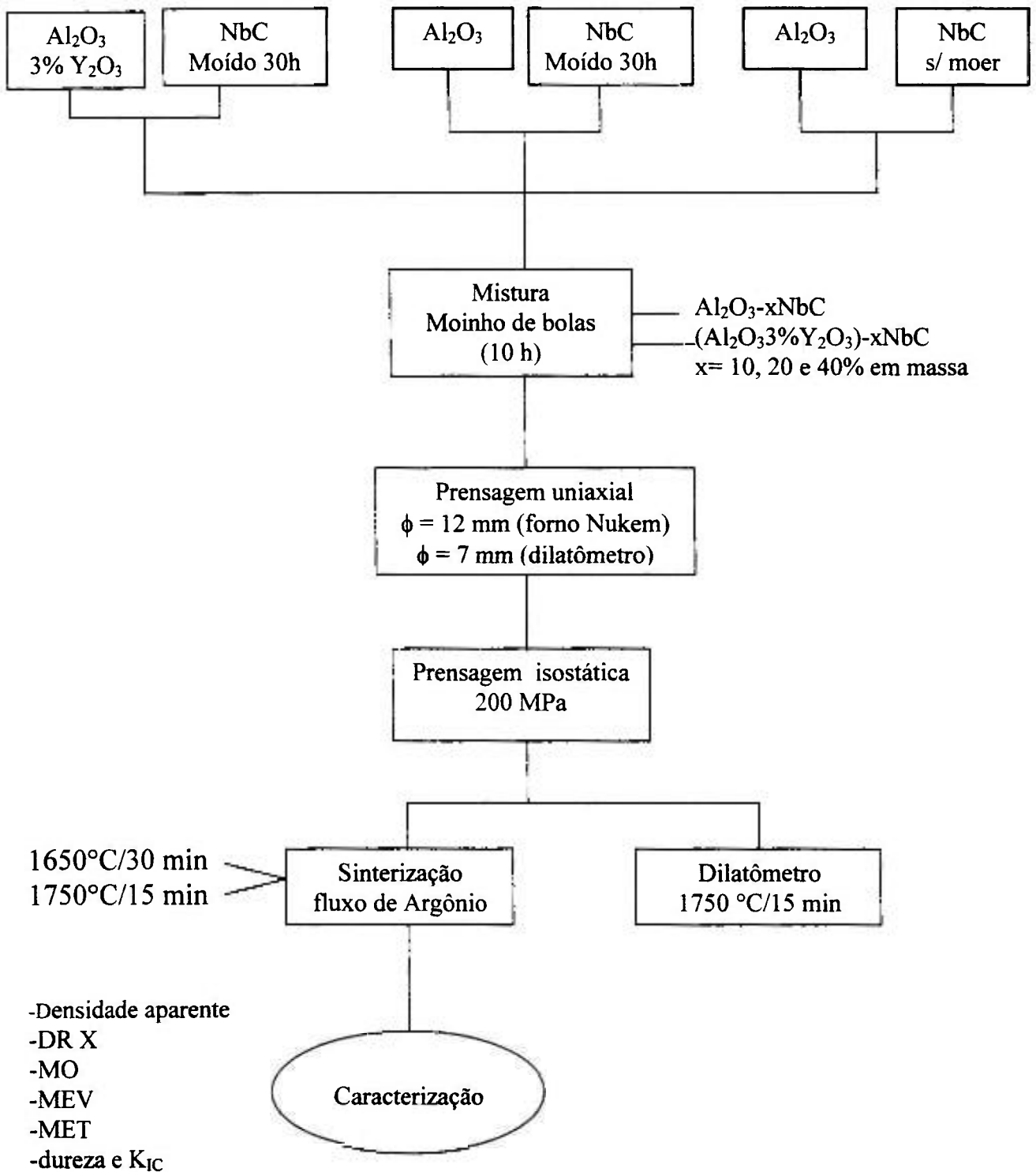


Figura 3.5 - Fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras de Al_2O_3-xNbC

Os pós obtidos foram compactados uniaxialmente, na forma de pastilhas, em uma matriz com diâmetro de 12 mm e prensadas isostaticamente a 200 MPa. Para a análise de sinterização em dilatômetro, foram compactadas amostras em uma matriz com 7 mm de diâmetro e com altura próxima 10 mm, de maneira a atender as dimensões exigidas pelo equipamento. Após compactação isostática, foi determinada a densidade a verde de todas as amostras.

As amostras foram envolvidas por pós de mesma composição e sinterizadas nas temperaturas de 1650 °C/30 min e 1750 °C/15 min em forno tubular de grafite da marca Nukem, em fluxo de argônio para evitar a oxidação do carvão. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min. Após a sinterização, a superfície das amostras foi desbastada e a partir desta etapa foram feitas as análises descritas no próximo item. Foram sinterizadas também pastilhas de alumina pura e alumina com ítria como referências para as etapas do processamento.

3.3-Análise das amostras

Com as amostras sinterizadas foram feitas as seguintes análises: medidas de densidade aparente utilizando o método do empuxo, difratometria de raios X, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e avaliação da dureza e tenacidade à fratura a temperatura ambiente. Para análise da cinética de sinterização foi realizado ensaio de dilatometria.

3.3.1-Densidade

Para as amostras a verde (não sinterizadas) a densidade aparente foi determinada pelo método geométrico de obtenção do volume da amostra .

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método do empuxo, utilizando água como meio líquido. O cálculo da densidade aparente (ρ) é feito utilizando-se a equação (3.2), onde: ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura de medida e M_s , M_u e M_i são as massas seca, úmida e imersa da amostra, respectivamente.

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.2)$$

A determinação da massa foi feita em balança analítica Mettler modelo H315, com precisão de 10^{-4} g. Para a determinação da densidade relativa das cerâmicas, empregou-se a regra das misturas (equação 3.3) no cálculo da densidade teórica das amostras com diferentes composições onde x_i é a fração percentual em volume de cada componente e ρ_i é a densidade tabelada da Al_2O_3 ($3,98 \text{ g/cm}^3$), NbC ($7,80 \text{ g/cm}^3$) e a Y_2O_3 ($5,10 \text{ g/cm}^3$). A densidade teórica dos compósitos, obtida pela regra das misturas, é uma aproximação da densidade teórica real, pois é calculada a partir das frações volumétricas iniciais de cada componente presente na amostra antes da sinterização, não levando em consideração as densidades e frações volumétricas dos materiais que se formaram durante a sinterização.

$$\rho_T = \sum x_i \cdot \rho_i \quad (3.3)$$

A porcentagem de perda de massa foi determinada para as amostras com NbC moído, com e sem a adição de ítria, determinando-se as massas das amostras antes e após a sinterização.

3.3.2-Difratometria de Raios X

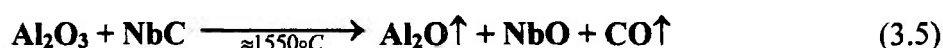
Foi utilizada a técnica de difração de raios X com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes nos compósitos após a sinterização. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X de comprimento de onda λ , na superfície da amostra. O feixe é então difratado coerentemente segundo um ângulo θ pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} obedecendo a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.4)$$

Foi utilizado difratômetro da marca Philips modelo PW 1710, nas seguintes condições: radiação cobre $K\alpha$, com filtro de níquel, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Foram obtidos difratogramas das amostras sinterizadas a $1650 \text{ }^\circ\text{C}/30\text{min}$ e $1750 \text{ }^\circ\text{C}/15\text{min}$ em todas as composições.

Esta técnica é essencial na verificação de possíveis reações entre os materiais e fenômenos de decomposição e oxidação, através da identificação das fases cristalinas presentes na amostra após sinterização.

Para se identificar teoricamente os possíveis produtos da combinação da Al_2O_3 com o NbC foi utilizado o programa "Equitem". Este programa calcula, a partir de dados termodinâmicos teóricos, a quantidade de cada composto presente num determinado sistema em equilíbrio, numa determinada temperatura. Em um sistema aberto na presença de argônio, verifica-se que o NbC oxida, com maior probabilidade, para o NbO e que gases de CO e Al_2O também estão presentes na reação. Com as informações fornecidas pelo programa, uma possível reação entre a Al_2O_3 e o NbC próxima da temperatura de 1550 °C, é a seguinte:



A partir dessas informações, as fases investigadas nos difratogramas de raios X foram principalmente o Al_2O_3 , NbC e NbO.

3.3.3-Microscopia Óptica

Com o objetivo de se verificar a distribuição do NbC na matriz de alumina, foi utilizada microscopia óptica (MO), sendo utilizado microscópio óptico da marca OLIMPUS ATM II.

Como a Al_2O_3 e o NbC apresentam bom contraste ao MO, devido a grande diferença na reflexão da luz, a observação da microestrutura por esta técnica mostrou-se simples e rápida. A amostra necessita apenas ter a superfície polida, sem a presença de riscos e arrancamentos. Para isto, foi feito polimento com pasta de diamante até 1 μm na face cortada da amostra. Foram observados por esta técnica dois grupos de amostras sinterizadas a 1750 °C, um que continha o reforço de NbC sem moer e outro com o NbC moído 30h.

3.3.4-Microscopia Eletrônica de Varredura

A determinação do tamanho médio de grão, bem como a análise visual da microestrutura, distribuição das fases e porosidade das cerâmicas foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio Philips modelo XL30.

Esta técnica consiste de um feixe colimado de elétrons que varre a superfície da amostra. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, de fótons por catodoluminescência, de raios X e de elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários quando adequadamente coletados e amplificados geram imagens da topografia das amostras, os elétrons retroespalhados fornecem imagens da distribuição das fases de acordo com o número atômico dos elementos constituintes e os raios X são captados para identificação dos elementos presentes no material pela técnica de EDS (energy dispersive spectroscopy).

As amostras sinterizadas foram cortadas no eixo longitudinal, embutidas em resina, desbastadas em carvão de silício e polidas em politriz semi-automática, sucessivamente com pastas de diamante 15, 6, 3 e 1 μm .

Com a finalidade de revelar os contornos de grão da matriz de alumina, efetuou-se ataque térmico nas amostras, por meio do qual os grãos ficam delineados após tratamento isotérmico numa temperatura inferior à temperatura de sinterização. Para realização deste ataque, as amostras foram introduzidas, sob vácuo, em um forno previamente aquecido a 1450°C. As amostras foram colocadas em um tubo de alumina com uma extremidade fechada e foi feito vácuo mecânico, da ordem de 10^{-2} Torr, durante todo o tempo de ataque, compreendido em 20 minutos. Após o ataque as amostras foram coladas em suportes apropriados para MEV com cola de prata e recobertas com ouro por *sputtering*.

Com as micrografias de MEV das amostras analisadas, foram feitas medidas da distribuição do tamanho de grãos da matriz de Al_2O_3 e da segunda fase, em função da concentração de NbC para as amostras com e sem ítria. A distribuição do tamanho de grão foi obtida através de programa de quantificação de grãos em ambiente Windows a partir de imagens digitalizadas via scanner. Foi utilizada a técnica desenvolvida por L. Pinto conhecida como programa Quantikov¹⁰⁹. No entanto, foi inviável a análise direta da micrografia devido a grande diversidade de tons e contrastes nas mesmas, não sendo possível identificar automaticamente os contornos de grãos presentes nas amostras. Para utilizar este software foi necessário desenhar manualmente os contornos dos grãos como exemplifica a Figura 3.6. Com a imagem digitalizada, este programa calcula parâmetros como área, perímetro, fator de forma, diâmetro médio e outros. Os resultados foram obtidos utilizando-se estatística de medida de perímetro médio para os grãos de alumina e da segunda fase (fase clara na micrografia). A Figura 3.7 apresenta, como exemplo, o histograma de distribuição de tamanho de grãos de alumina e a tabela de resultados do processamento para a amostra (Al_2O_3 3% Y_2O_3)20NbC sinterizada a 1750 °C.

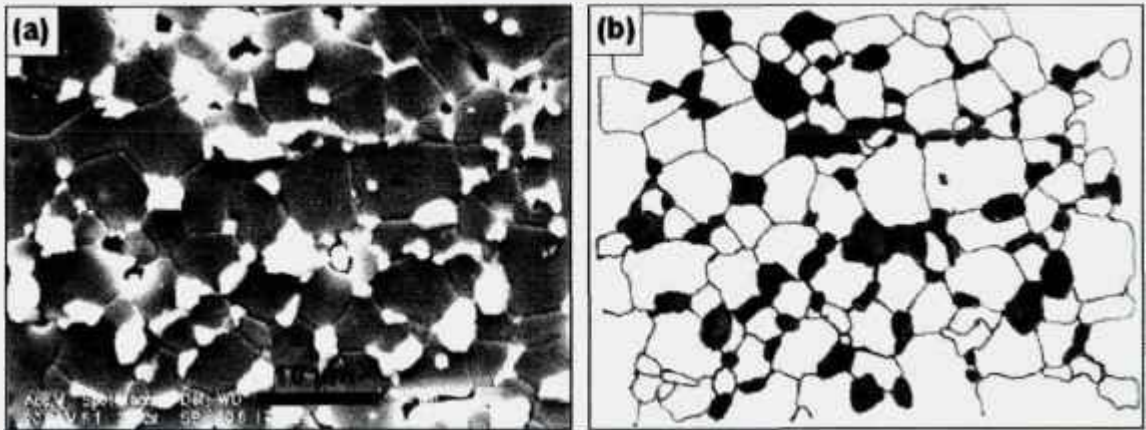
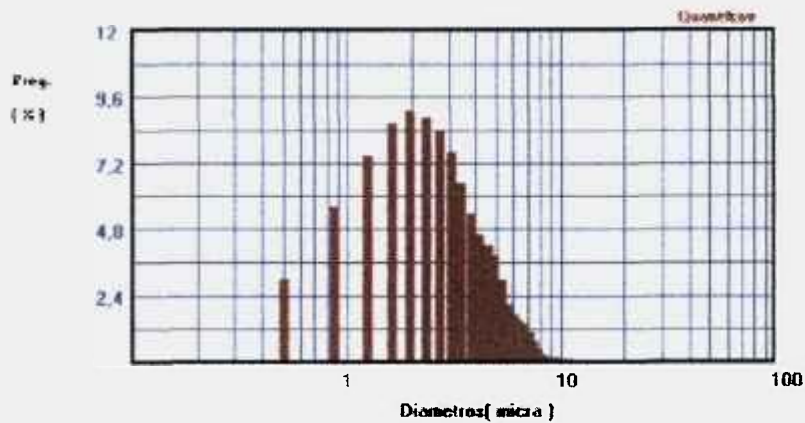


Figura 3.6- (a) micrografia da amostra $(Al_2O_3\ 3Y_2O_3)_20NbC$ sinterizada a 1750 °C, atacada termicamente (grãos cinzas: Al_2O_3 ; grãos brancos: segunda fase) (b) imagem digitalizada de contornos de grãos reproduzidos em filme transparente a partir da micrografia da figura 3.6 (a).



(a)

<u>Distribuição plana</u>			<u>Parâmetros geométricos</u>	
classe	Diametro	freq. (%)		
1	11.193	3	largura média (micron).....	36.11
2	10.823	0	desvio padrão da largura(micron)...	435.34
3	10.432	0	área média (micron2).....	8.56
4	10.006	0	desvio padrão da área(micron2).....	11.53
5	9.718	0	perímetro médio (micron).....	13.72
6	9.558	0	desvio padrão do perímetro(micron)	10.27
7	9.382	3	maior área (micron2).....	98.37
8	9.212	0	menor área (micron2).....	.02
9	9.045	0	diâmetro médio (micron).....	2.77
10	8.877	0	desvio padrão do diâmetro(micron)...	1.8
11	8.709	2	total de elementos processados.....	200
12	8.549	1	Area processada/area total (%).....	41.47
13	8.372	4		
14	8.204	3		
15	8.036	3		
16	7.867	4		
17	7.699	3		
18	7.531	6		
19	7.362	13		
20	7.194	8		
21	7.026	8		
22	6.858	14		
23	6.690	11		
24	6.522	12		
25	6.354	14		
26	6.186	17		
27	6.018	20		
28	5.850	15		
29	5.682	12		
30	5.514	10		

<u>Parâmetros estereométricos</u>	
<u>método de Saltkov (distribuição tridimensional)</u>	
relação Sv (1/micron).....	.605
intercepto médio (micron).....	3.303

(b)

Figura 3.7- (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina da amostra $(Al_2O_3\ 3Y_2O_3)_20NbC$ (b) Tabela de resultados do processamento.

3.3.5-Microscopia Eletrônica de Transmissão

Em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) existe um feixe de elétrons que atravessa uma amostra delgada, interagindo de vários modos com os átomos do sólido. Através das diversas técnicas oferecidas por este microscópio, como campo claro, campo escuro e difração de área selecionada, pode se estudar a cristalinidade e os defeitos presentes no material.

A caracterização microestrutural através do MET é de fundamental importância neste estudo, uma vez que a difração eletrônica de área selecionada permite identificar fases minoritárias, assim como sua forma e localização no material e por meio de EDS pode-se identificar os elementos químicos presentes em determinadas regiões da amostra. Foram utilizados para estas análises dois microscópios, um da marca JEOL modelo JEM 200C e outro da marca Philips modelo CM 200 .

A identificação das estruturas cristalinas e orientações cristalográficas das fases presentes foi realizada com o auxílio do programa DIFPAT. Este programa foi desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkins no "Metalurgical Laboratory-CANMET" (Ottawa-Canada). O DIFPAT determina a direção do eixo zonal e indexa os pontos do padrão de difração, a partir de informações fornecidas sobre a estrutura cristalina do material, das distâncias dos pontos do padrão de difração em relação ao feixe transmitido e dos ângulos formados entre os pontos.

As amostras foram preparadas seguindo técnicas convencionais para obtenção de amostras delgadas para MET. Primeiramente as amostras foram cortadas em fatias de aproximadamente 200 μm de espessura com disco adiamantado; pequenos discos de 3mm de diâmetro foram obtidos com cortador abrasivo. Os discos foram afinados no equipamento "Dimpler" até aproximadamente a espessura de 30 μm no centro do disco. Para se obter a área fina de 0,5 μm necessária para a passagem do feixe eletrônico, a amostra foi perfurada em canhão de íons de argônio (feixe iônico: Ar/6kV). Finalmente as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono para evitar carregamento durante as observações ao MET.

Foram selecionadas duas amostras de composição $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3)\text{10NbC}$ sinterizadas a 1650°C e 1750°C, com o objetivo de se estudar o efeito da temperatura na microestrutura e na possível formação de fases não detectadas por difração de raios X. Uma terceira amostra de composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40NbC}$ sinterizada a 1750°C foi analisada; esta foi escolhida em função de ter sido processada nas condições que mais favoreceriam a reação entre a alumina

e o carbeto de nióbio, ou seja, sem ítria, com a maior concentração de NbC e sinterização na temperatura mais elevada.

3.3.6-Determinação da Dureza e Tenacidade à Fratura

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas utilizando-se o método da impressão Vickers e o equipamento utilizado foi o durômetro da marca Wolpert modelo V-testor II. As amostras foram cortadas longitudinalmente, de modo que as impressões Vickers fossem feitas na região interna das amostras, embutidas em resina acrílica e polidas em pasta de diamante 15, 6, 3 e 1 μm sucessivamente.

Avaliou-se primeiramente a variação da dureza das amostras em função da carga aplicada. Foram empregadas as cargas de 4,9; 9,8; 29,4; 49,05; e 98 N com tempo de aplicação de 15 segundos. Cinco impressões Vickers foram realizadas para cada carga nas amostras (Al_2O_3 3% Y_2O_3) 10, 20 e 40% NbC sinterizadas a 1650 $^\circ\text{C}/30\text{min}$. Os valores de dureza Vickers em GPa foram calculados de acordo com a equação (3.6)³¹.

$$H_V = \frac{1,8544 \times P}{d^2} \quad (3.6)$$

onde : H_V = dureza Vickers (GPa); d = comprimento da diagonal da impressão Vickers (μm);
 P = carga aplicada (N).

Após esta etapa, foi fixada a carga de 49,05 N para a determinação da dureza e da tenacidade à fratura de todas as amostras. A impressão Vickers obtida com esta carga apresentou dimensões maiores que as características microestruturais das amostras (tamanho de grão da matriz e tamanho da partícula de reforço). As diferentes composições apresentaram impressões Vickers com trincas radiais perfeitamente visíveis, que puderam ser observadas em microscópio óptico com aumento de 200x apresentando boa resolução, com exceção da amostra (Al_2O_3 3% Y_2O_3) 10NbC sinterizada a 1750 $^\circ\text{C}$. Com esta carga (49,05 N), foram realizadas 12 impressões Vickers distribuídas aleatoriamente na superfície polida de cada amostra. O valor médio de dureza calculado foi determinado pelos valores de dureza das 12 impressões.

A Figura 3.8 apresenta duas micrografias, obtidas por microscopia óptica, da distribuição das impressões Vickers nas amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NbC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20NbC}$ sinterizadas a $1650\text{ }^\circ\text{C}/30\text{min}$. Procurou-se deixar uma distância mínima de duas vezes o tamanho das trincas entre uma impressão e outra com o objetivo de não se ter interferência entre os campos de tensões gerados com a aplicação da carga.

As diagonais e respectivas trincas de cada impressão foram observadas em microscópio óptico da marca OLIMPUS ATM III com aumento de 200x. Foi utilizado um sistema de análise de imagem, Leica Quantimet 600 HR para medir as trincas e diagonais das impressões. A Figura 3.9 apresenta uma impressão característica com as respectivas trincas (Figura 3.9 a) e o caminho percorrido pela trinca durante a sua propagação no material (Figura 3.9 b).

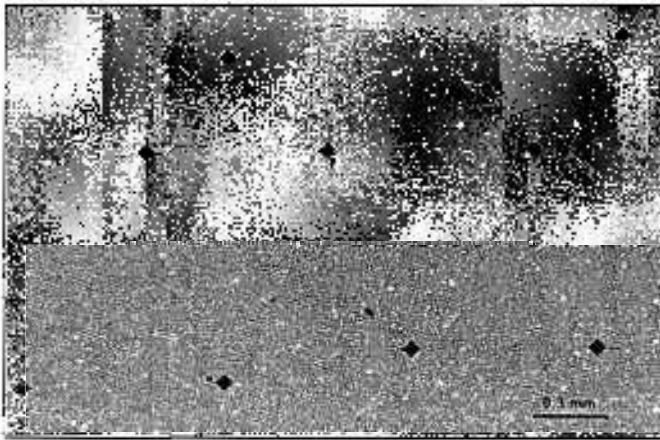
Os valores de tenacidade à fratura são expressos pelo fator de intensidade de tensão crítica (K_{IC}) em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A tenacidade à fratura de cada amostra foi calculada, tomando-se o valor médio de K_{IC} correspondente às 12 medidas de impressão Vickers presentes na amostra. Para a determinação do K_{IC} de cada impressão, calculou-se o valor médio do comprimento das trincas que se originam nos vértices das impressões.

Foram utilizadas duas equações para o cálculo da tenacidade à fratura, sendo a primeira, proposta por Anstis e col.¹⁰⁷, aplicada para materiais que apresentam trincas do tipo radial-mediana e a segunda, é uma proposta para obtenção da tenacidade independente do perfil da trinca (mediana ou Palmqvist) e da carga aplicada, sendo portanto uma equação universal¹⁰⁶.

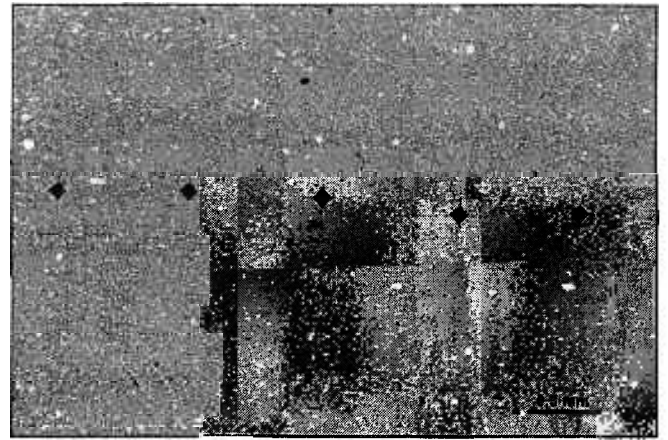
Equação proposta por Anstis e col:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.7)$$

onde : K_{IC} =tenacidade à fratura do material ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); c = comprimento da trinca + semi-diagonal da impressão Vickers (m) ; E = Módulo de Elasticidade (GPa); H =dureza Vickers (GPa)

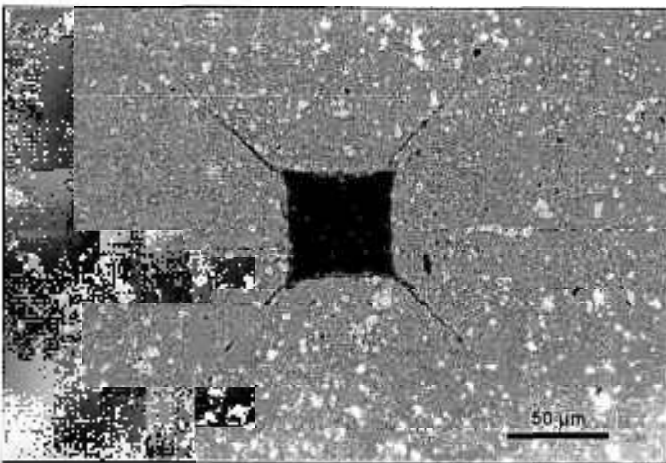


(a)

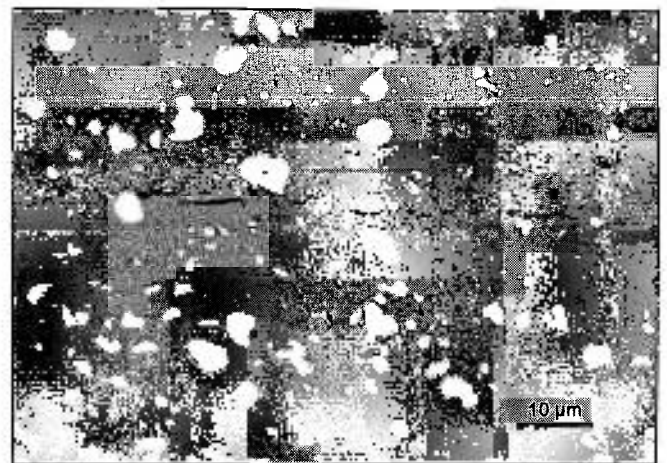


(b)

Figura 3.8- Micrografias obtidas por MO, apresentando a distribuição das impressões Vickers e a distância entre elas, (a) Al_2O_3 -10 NbC e (b) Al_2O_3 -20 NbC.



(a)



(b)

Figura 3.9- Micrografias obtidas por MO do composto $(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3% Y_2O_3)-20NbC, (a) impressão Vickers característica e (b) trinca resultante da impressão.

Equação proposta por Liang e col:

$$K_{Ic} = \frac{(c/a)^{\left(\frac{c}{18a}\right)^{-1.51}} * H * a^{1/2}}{\left(\frac{H}{E\phi}\right)^{0.4} * \alpha} ; \alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (3.8)$$

onde : K_{Ic} = tenacidade à fratura do material ; c = comprimento da trinca + semi-diagonal da impressão Vickers (m) ; a = semi-diagonal da impressão Vickers (m); E = Módulo de Elasticidade (Gpa) ; ϕ = fator de constrição (3) ; ν = coeficiente de Poisson

Os valores do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson dos compósitos foram calculados considerando a fração volumétrica e o valor teórico destas propriedades em cada componente. Os módulos de elasticidade utilizados de acordo com a literatura são ^{30,61}: 380 GPa para a alumina e 338 GPa para o carbeto de nióbio. A razão de Poisson de acordo com a literatura é 0,26 para alumina³⁰ e devido a dificuldade em se encontrar este dado para o NbC, foi adotado a razão de Poisson teórica³⁰ do TiC e SiC de 0,19.

As impressões Vickers e o caminho percorrido pelas trincas radiais, foram observados e analisados por MEV para se identificar os mecanismos de tenacificação presentes nos compósitos com particulados.

3.3.7-Estudo de Sinterização em Dilatômetro

Os vários estágios de sinterização podem ser estudados por dois métodos: isotérmico e por taxa constante de aquecimento. Este último, comparado ao isotérmico, é mais rápido e não necessita que a amostra alcance equilíbrio térmico ¹¹⁰. Assim sendo, pode-se obter os diversos parâmetros sobre toda a cinética de sinterização com uma única amostra. Este método portanto é ideal para verificar o efeito da concentração de NbC e a introdução de Y₂O₃ na cinética de sinterização.

A dilatometria determina as mudanças dimensionais nas amostras quando estas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Para análise da sinterização foi utilizado dilatômetro da marca NETZSCH modelo DIL 402 E/7, onde a amostra é aquecida em uma zona de temperatura homogênea, com taxas de aquecimento e temperatura final pré determinadas e a variação no comprimento da amostra (ΔL) é medida com um dispositivo

captador indutivo (transdutor). A análise foi realizada em sistema de grafite (porta amostras, tubo e haste de contato) em atmosfera dinâmica de argônio. Para medida da temperatura da amostra foi utilizado pirômetro óptico.

As amostras analisadas foram compactadas uniaxialmente em matriz de 7 mm de diâmetro e posteriormente prensadas isostaticamente com pressão de 200 MPa. A altura das amostras ficou em torno de 10 mm. Foram determinadas as densidades a verde das amostras e perda de massa após a análise de sinterização no dilatômetro.

A análise de sinterização foi realizada para todas as composições, com e sem ítria, incluindo-se a Al_2O_3 sem particulado. O tratamento térmico utilizado consistiu de uma rampa de aquecimento com taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de $1750\text{ }^\circ\text{C}/15\text{min}$. Estas condições foram escolhidas com o objetivo de se reproduzir as condições adotadas na sinterização das amostras realizadas em forno resistivo de grafite (Nukem). Durante a análise, as variações no comprimento da amostra são registrados em função da temperatura e dessa maneira pode-se avaliar a cinética de sinterização. A Figura 3.10 apresenta um gráfico contendo a variação dimensional da amostra com o tempo, a derivada correspondente desta curva e a curva do tratamento térmico adotado.

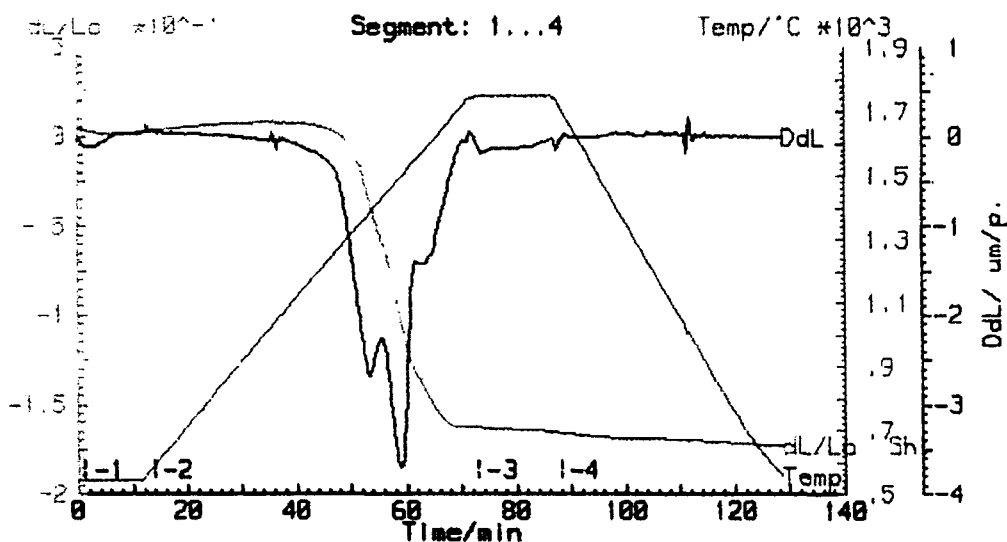


Figura 3.10 – Gráfico de dilatometria da amostra $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3)40NbC$ contendo curva de temperatura x tempo, curva de $\Delta L/Lo$ x tempo e derivada de $\Delta L/Lo$ x tempo.

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos compósitos sinterizados e do estudo da cinética de sinterização por dilatométrica.

São apresentados os resultados de densidade a verde (método geométrico), densidade aparente após sinterização (método de imersão) e perda de massa. A caracterização microestrutural inclui difratometria de raios X, para verificação das fases cristalinas presentes; microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

As propriedades mecânicas, dureza e tenacidade à fratura, são determinadas pelo método de impressão Vickers a temperatura ambiente.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2- Análise por Difração de Raios X

Foram obtidos difratogramas de raios X das pastilhas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xNbC}$ ($x=10, 20$ e 40 % em peso) e das pastilhas com a mesma composição com a introdução de Y_2O_3 , para determinação das fases cristalinas presentes nestes compósitos após sinterização a 1650 °C/30min e 1750 °C/15min. As amostras de Al_2O_3 pura e Al_2O_3 com 3% em peso de Y_2O_3 sinterizadas a 1750 °C também foram analisadas. A difração de raios X foi realizada na face sinterizada das amostras.

Foram identificadas as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NbC em todas as amostras, com variação na intensidade dos picos em função da concentração de NbC presente. A presença de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) foi detectada em todas as amostras que tiveram introdução de Y_2O_3 , tanto nas sinterizadas a 1750 °C, como nas sinterizadas a 1650 °C.

A Figura 4.1 apresenta espectros de difração das amostras sem aditivo. A Figura 4.1 (a) e 4.1(b) contém os difratogramas das amostras sinterizadas a 1650 °C e 1750 °C, respectivamente, os quais apresentam somente picos referentes ao Al_2O_3 e ao NbC. Mesmo para a temperatura de sinterização mais elevada, não foi identificada a presença de outra fase além daquelas do material de partida. Estes resultados indicam que se alguma reação ocorreu entre estes dois constituintes durante a sinterização, ou se houve decomposição de algum deles, não foi suficiente para que as fases formadas fossem detectadas pela técnica de difração de raios X.

A Figura 4.2 apresenta os resultados da difração de raios X das amostras que tiveram introdução de Y_2O_3 . As fases identificadas em todas as composições foram $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NbC e YAG. Não foi identificado nenhum pico relativo ao Y_2O_3 indicando que toda ítria presente reagiu com a alumina para formar a fase YAG. Alguns trabalhos têm demonstrado, que o ítrio segrega nos contornos de grão da alumina e que além do limite de solubilidade, quando os contornos estão saturados em ítrio, ocorre a precipitação de uma segunda fase rica em ítrio (YAG) ^{45,52,53}.

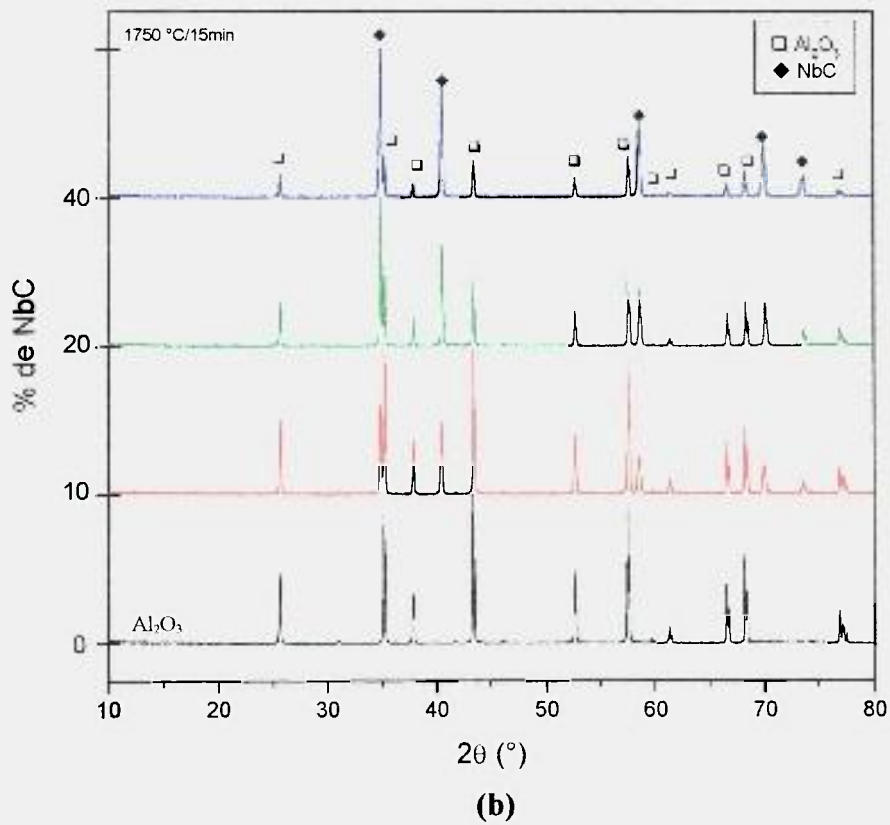
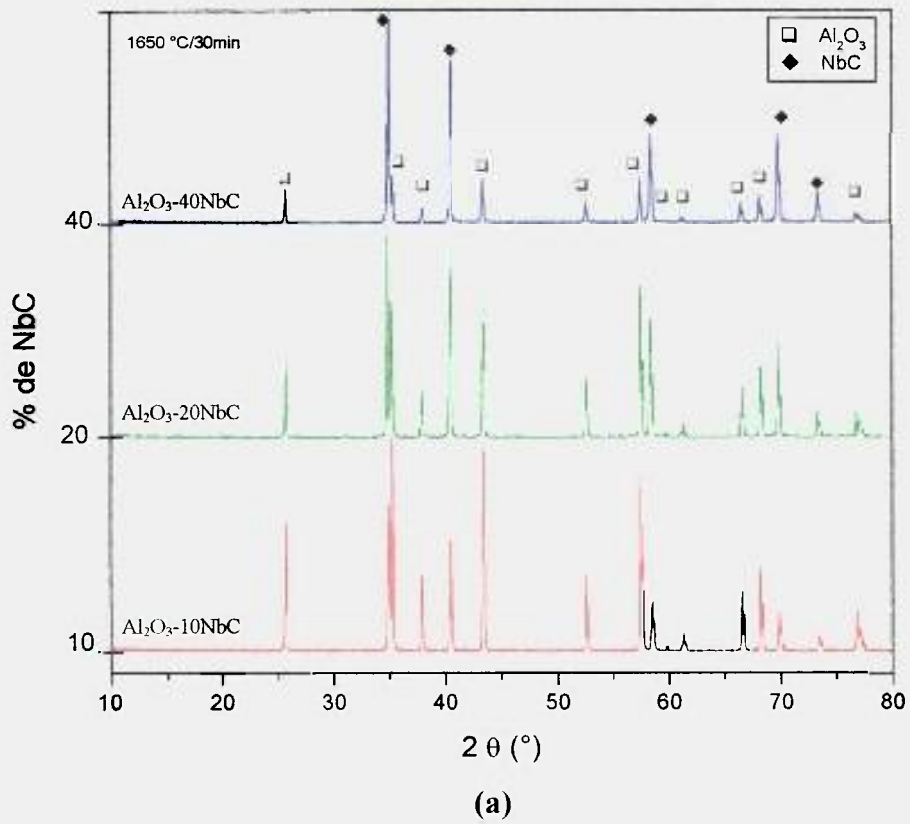


Figura 4.1- Difratomogramas de raios X das amostras Al₂O₃-xNbC onde x=0,10,20, 40 % em peso. (a) amostras sinterizadas a 1650 °C/30min; (b) amostras sinterizadas a 1750 °C/15min.

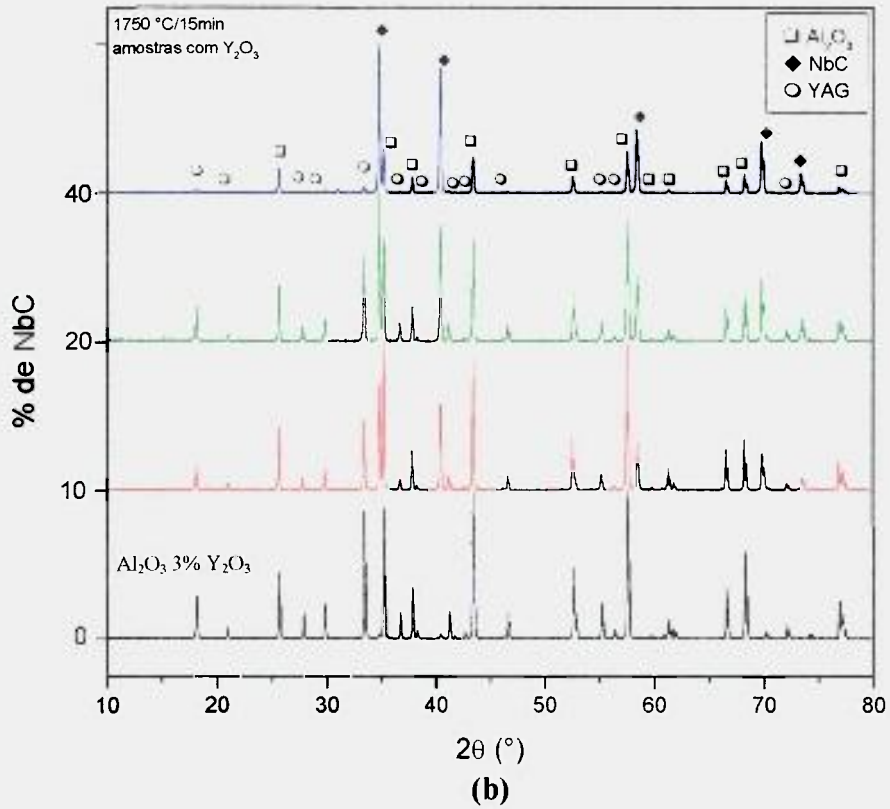
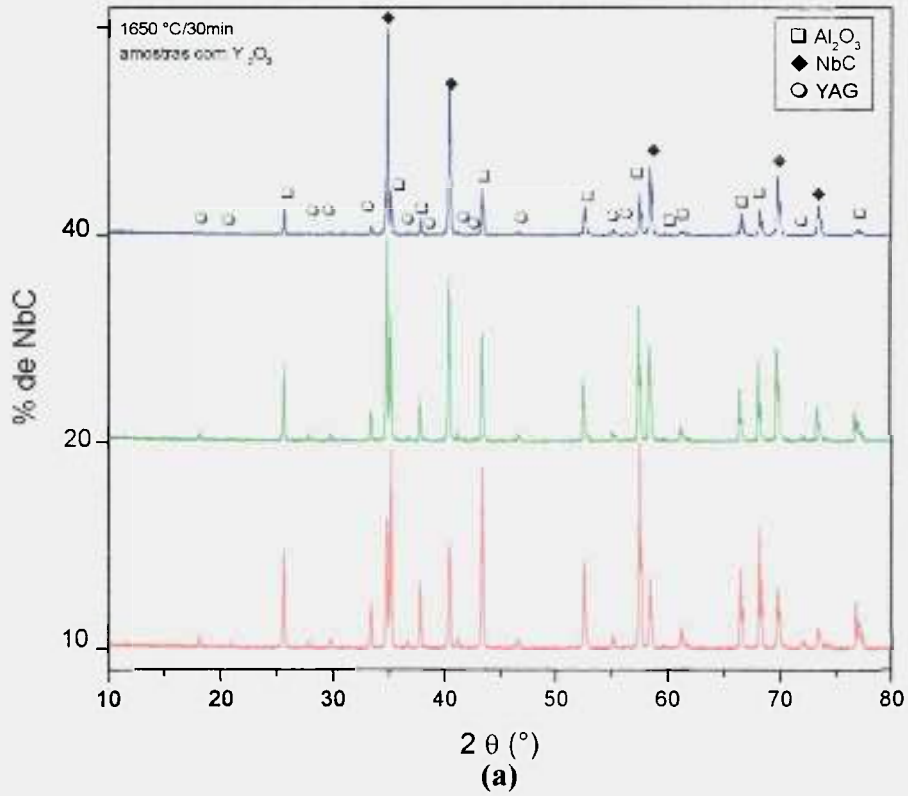


Figura 4.2- Difratoogramas de raios X das amostras $(Al_2O_3$ 3% Y_2O_3) - x NbC onde $x=0,10,20, 40$ % em peso. (a) amostras sinterizadas a 1650 °C/30min; (b) amostras sinterizadas a 1750 °C/15min.

4.2- Cálculo de Densidade e Perda de Massa

Os resultados das densidades a verde em relação a teórica (%Dt) de todas as composições estão listadas na Tabela 4.1, bem como as densidades teóricas das várias composições calculadas pela regra das misturas. Por estes resultados tem-se que os valores de densidade a verde aumentam com o acréscimo da concentração de NbC. Enquanto as amostras de Al₂O₃ pura apresentam densidades a verde em torno de 57% em relação à densidade teórica, as amostras com 40% de NbC apresentam densidades em torno de 60%. Estes resultados mostram que a introdução de NbC, que possui uma distribuição de partículas mais grosseira que a da Al₂O₃, melhora o empacotamento do pó resultando em densidades a verde mais altas.

Tabela 4.1- Densidades relativas das amostras, a verde e após sinterização.

composição	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	ρ_{verde} % Dt	$\rho_{parente}$	
			1650 °C/30min %Dt	1750 °C/15min % Dt
Al ₂ O ₃	3,98	57,3 ± 0,4	97,5 ± 0,8	97,5 ± 0,3
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)	4,00	56,1 ± 0,3	96,3 ± 0,9	98,5 ± 0,3
Al ₂ O ₃ -10NbC (s/ moer)	4,18	58,0 ± 0,3	-	98,0 ± 0,5
Al ₂ O ₃ -10NbC	4,18	57,8 ± 0,2	98,5 ± 0,7	97,6 ± 0,2
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-10NbC	4,21	56,9 ± 0,5	97,7 ± 0,9	98,2 ± 0,2
Al ₂ O ₃ -20NbC (s/ moer)	4,41	58,8 ± 0,5	-	97,5 ± 0,4
Al ₂ O ₃ -20NbC	4,41	58,4 ± 0,3	96,2 ± 0,8	97,3 ± 0,6
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-20NbC	4,44	57,8 ± 0,4	95,8 ± 0,7	97,8 ± 0,6
Al ₂ O ₃ -40NbC (s/ moer)	4,95	60,1 ± 0,5	-	95,7 ± 0,8
Al ₂ O ₃ -40NbC	4,95	59,7 ± 0,2	93,2 ± 0,9	95,5 ± 0,5
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-40NbC	4,97	59,0 ± 0,5	92,3 ± 1,0	95,9 ± 0,9

Nesta mesma tabela são apresentados os resultados de densidade em relação a densidade teórica (% Dt) das amostras sinterizadas a 1650 °C e 1750 °C. Foram sinterizadas três amostras de cada composição, sendo o valor apresentado, a média das densidades referentes a estas amostras. As amostras contendo NbC não moído foram sinterizadas somente na temperatura de 1750 °C/15min.

Os resultados de densidade das amostras sinterizadas (Tabela 4.1) indicam que o processo de densificação foi eficiente, tendo sido obtidos valores superiores a 95 % da densidade teórica, exceto para as amostras com 40 % de NbC sinterizadas a 1650 °C/ 30min. Estes resultados são de grande importância pois, amostras com densidades desta ordem possuem apenas porosidade fechada e podem ser submetidas a prensagem isostática a quente (HIP) para alcançar uma maior densificação.

As amostras sinterizadas a 1750 °C/15min apresentam, em geral, densidades superiores as das amostras sinterizadas a 1650 °C. Esta diferença pode ser melhor identificada conforme se aumenta a concentração de NbC no compósito.

Houve uma redução na densidade em função do aumento da concentração de NbC, indicando que o acréscimo na concentração de NbC dificulta o processo de sinterização da matriz do compósito. Este efeito foi mais evidenciado nas amostras sinterizadas a 1650 °C, sendo que nesta temperatura as amostras com 40 % de NbC apresentaram as menores densidades relativas.

O efeito da Y_2O_3 na densidade final das amostras foi pequeno. Pode-se notar que para a temperatura de 1650 °C existe uma tendência para valores de densidades menores quando a amostra contém ítria, ao passo que para as amostras sinterizadas a 1750 °C ocorre o inverso, ou seja, as amostras com ítria apresentam densidades relativamente mais altas.

Foram calculadas a porcentagem de perda de massa ocorrida durante o processo de sinterização das amostras que continham NbC moído, com e sem Y_2O_3 . Para esta determinação as amostras foram pesadas antes e após a sinterização; os resultados, estão listados na Tabela 4.2 para as duas temperaturas utilizadas.

Pelos resultados apresentados, pode-se observar, em todas as composições, que a perda de massa é maior nas amostras sinterizadas a 1750 °C. Estes resultados podem estar relacionados com o aumento da pressão de vapor dos materiais com o aumento da temperatura, decomposição e com possíveis reações entre os constituintes com liberação de fases gasosas.

Tabela 4.2 –Porcentagem de perda de massa durante sinterização nas amostras com NbC moído

composição	% perda de massa	
	1650 °C/30min	1750 °C/15min
Al ₂ O ₃	0,98 ± 0,02	1,01 ± 0,02
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)	1,29 ± 0,06	1,40 ± 0,07
Al ₂ O ₃ -10NbC	1,05 ± 0,02	1,17 ± 0,03
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-10NbC	1,20 ± 0,05	1,33 ± 0,04
Al ₂ O ₃ -20NbC	1,11 ± 0,03	1,31 ± 0,07
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-20NbC	1,23 ± 0,04	1,41 ± 0,06
Al ₂ O ₃ -40NbC	1,30 ± 0,01	1,49 ± 0,09
(Al ₂ O ₃ 3% Y ₂ O ₃)-40NbC	1,27 ± 0,03	1,50 ± 0,04

Tem-se que as amostras de Al₂O₃ e Al₂O₃ 3%Y₂O₃ apresentam perda de massa em torno de 1% e 1,3%, respectivamente. Existem duas hipóteses para explicar esta considerável perda de massa. A primeira está relacionada ao fato da alumina ter sido sinterizada em forno de grafite, o que pode favorecer a reações do Al₂O₃ e do Y₂O₃ com o C presente no ambiente do forno^{68,70,111}. Estas reações promovem a formação de gases que se volatilizam na forma de subóxidos de alumínio (Al₂O, AlO) e monóxido de carbono (CO). A Segunda, que vem somar à hipótese anterior, é que o fluxo de argônio presente durante toda a sinterização seja responsável por arrastar os gases formados durante o processo de sinterização⁶⁸. Com o adição crescente de NbC na matriz de alumina ocorre um aumento na perda de massa que pode estar relacionado a reação da alumina com o NbC, ou com o carbono livre presente neste, gerando produtos gasosos.

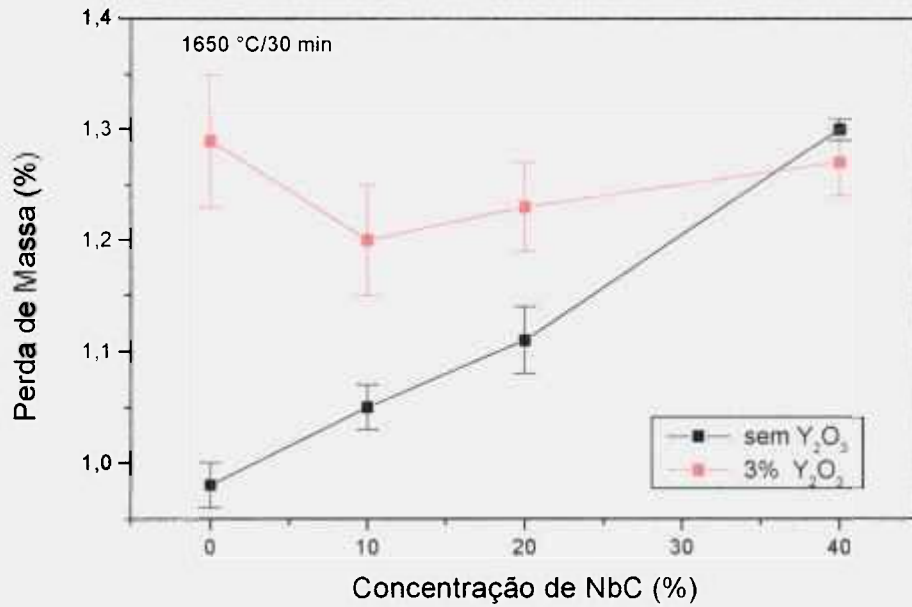
Por estas considerações pode-se dizer que a perda de massa do compósito tem contribuições da perda de massa da alumina como matriz e da reação desta com o particulado de NbC.

Para se avaliar o efeito da Y₂O₃ na perda de massa dos compósitos foram plotados gráficos com os valores de porcentagem de perda de massa em função da concentração de NbC para as duas temperaturas de sinterização. Também foram incluídos os valores de perda de massa das amostras sinterizadas a 1750 °C, no forno do dilatômetro. A Figura 4.3(a) apresenta o gráfico correspondente as amostras sinterizadas a 1650 °C/ 30min e a Figura

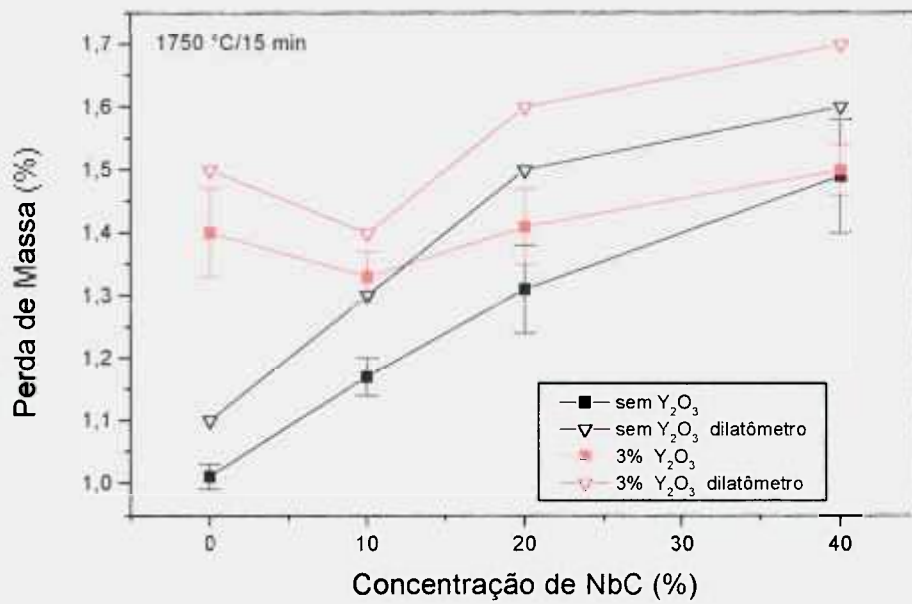
4.3(b) a 1750 °C/15min. Na Figura 4.3(b), os valores de perda de massa das amostras sinterizadas em dilatômetro são relativamente maiores do que os do forno Nukem, apesar de terem sido sinterizadas com a mesma taxa de aquecimento e temperatura de patamar. Isto pode ser explicado pelo fato das amostras no dilatômetro não estarem protegidas, envolvidas por pós de mesma composição (como acontece nas sinterizações no forno Nukem), ficando mais expostas ao ambiente de grafite do forno do dilatômetro e ao fluxo de argônio, que arrasta as fases voláteis.

Observa-se que as amostras com ítria apresentam maiores perdas de massa comparativamente as amostras sem o aditivo, sendo que a maior diferença é encontrada para as amostras de Al_2O_3 e de Al_2O_3 3% Y_2O_3 . No entanto, a perda de massa das amostras com ítria sofre uma pequena redução ao se introduzir 10 % de NbC, o que é observado nas duas temperaturas de sinterização no forno Nukem e no forno do dilatômetro. Este comportamento não ocorre para as amostras sem ítria, que apresentam um aumento gradual na perda de massa em função do aumento da concentração de NbC. Para as demais concentrações de NbC, as amostras com ítria apresentam uma taxa de aumento inferior em relação as amostras sem ítria, atingindo praticamente os mesmos valores para as amostras com 40 % de NbC.

Admitindo-se que a perda de massa resulte de duas contribuições diferentes (matriz e carbetos), pode-se dizer que a presença de ítria afeta estas duas contribuições de forma diferente. Devido a maior perda de massa nas amostras com Y_2O_3 , esta deve intensificar a perda de massa relacionada à matriz. Como há uma queda na perda de massa com a introdução de 10% de NbC e menores taxas de aumento de perda de massa em função do aumento da concentração de NbC, a ítria deve diminuir o fator da perda de massa relacionado às reações entre a Al_2O_3 e o NbC.



(a)



(b)

Figura 4.3- Gráficos de perda de massa em função da concentração de NbC para amostras com e sem ítria; (a) amostras sinterizadas a 1650 °C/30 min e (b) a 1750 °C/ 15min no forno resistivo de grafite (Nukem) e dilatômetro.

4.3 – Análise de Sinterização em Dilatômetro

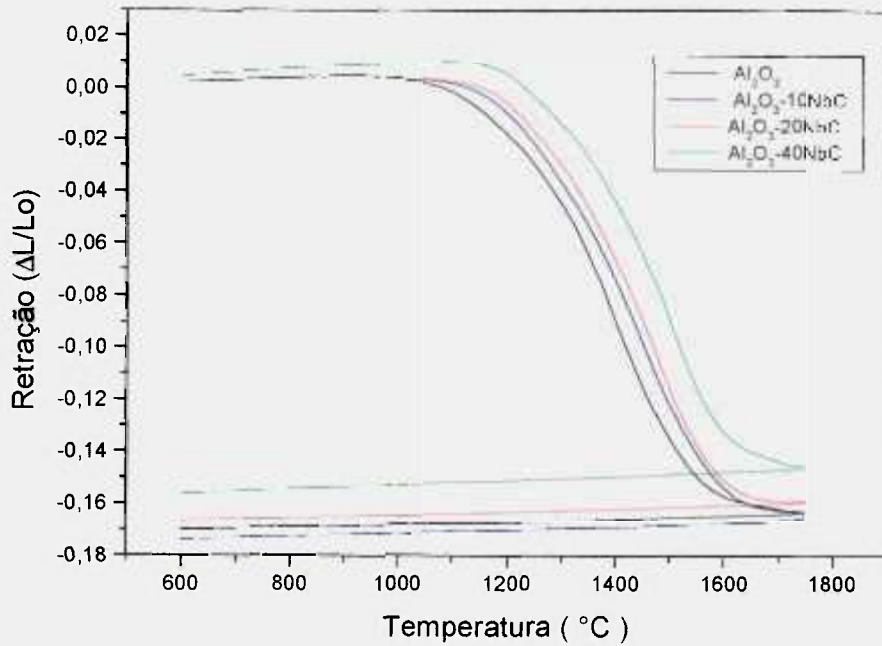
Foram realizados ensaios em dilatômetro, para estudo de sinterização dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$. As amostras analisadas foram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xNbC}$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3\ 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-xNbC}$ onde $x= 0, 10, 20$ e 40% em peso. Foram compactados corpos de prova cilíndricos nestas composições e calculadas as densidades a verde, que apresentaram valores próximos àqueles determinados para as amostras destinadas a sinterização em forno resistivo de grafite (Nukem). Foi determinada a perda de massa dessas amostras e os resultados estão apresentados na Figura 4.3(b), juntamente com os valores de perda de massa das amostras sinterizadas no forno Nukem, apresentando comportamento similar.

As curvas de sinterização foram obtidas em dilatômetro utilizando-se rampa de aquecimento com taxa constante de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de $1750^\circ\text{C}/15\text{ min}$. Durante os ensaios no dilatômetro, a variação linear da amostra é registrada em função do tempo e da temperatura. A Figura 4.4 apresenta curvas de retração ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura, que foram separadas de acordo com a presença, ou não, de ítria no compósito.

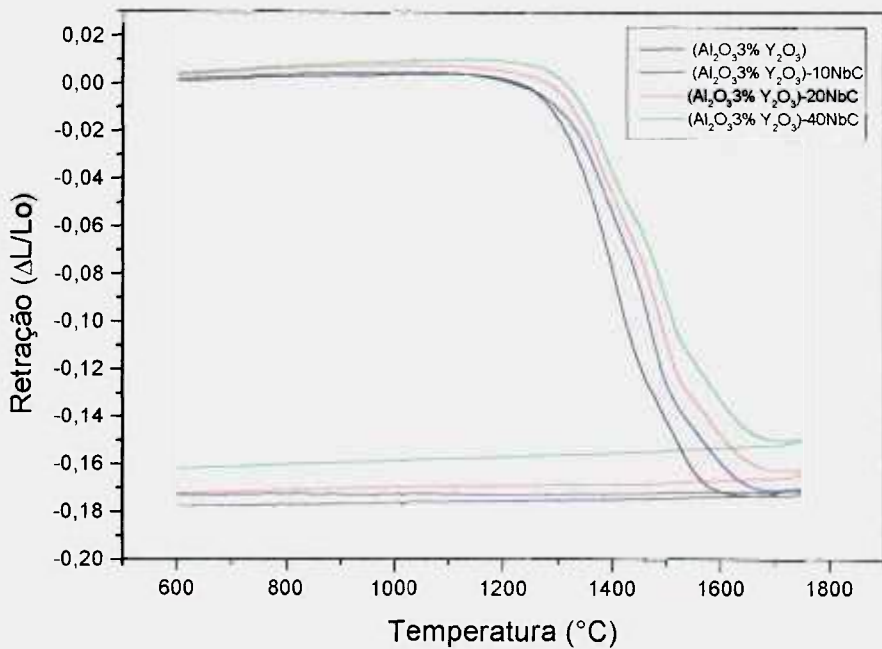
Observa-se nestes gráficos que a introdução crescente de NbC faz com que as curvas de retração linear, que apresentam o mesmo perfil, sejam deslocadas para temperaturas mais altas. Ou seja, para amostras com maiores concentrações de NbC são necessárias temperaturas mais elevadas para se atingir uma mesma porcentagem de retração. O mesmo comportamento é observado nas curvas das amostras com Y_2O_3 . Pela Figura 4.4, observa-se também que as amostras não apresentam retração significativa acima de $1700\text{ }^\circ\text{C}$, bem como no patamar de 15 min a $1750\text{ }^\circ\text{C}$. A retração final das amostras diminui com o acréscimo da concentração de NbC, o que pode ser explicado pela maior densidade a verde destes compósitos.

Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de retração linear das amostras, de mesma concentração de NbC, com e sem ítria. Pode-se notar por estes gráficos que a presença da ítria faz com que a retração linear tenha início em temperaturas mais elevadas, ou seja, retarda o começo da densificação. A Tabela 4.3 apresenta os valores da temperatura *onset* do início da retração linear para todas as amostras. Esta temperatura é definida como a temperatura equivalente ao ponto onde a curva começa cair, dando início a retração linear. Tem-se pelos resultados apresentados na tabela que a ítria retarda o início da retração em torno de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4.6 apresenta curvas de taxa de retração linear em função da temperatura, comparando as curvas das amostras com e sem Y_2O_3 . Através destas curvas, obtém-se a temperatura na qual a máxima taxa de retração linear (T_m) ocorre. Estes valores estão listados

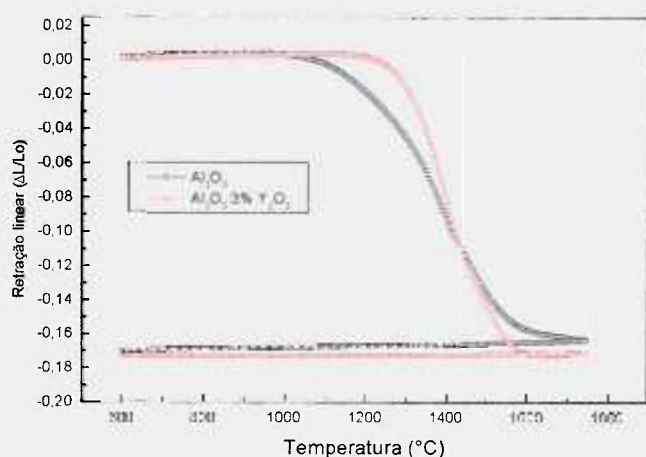


(a)

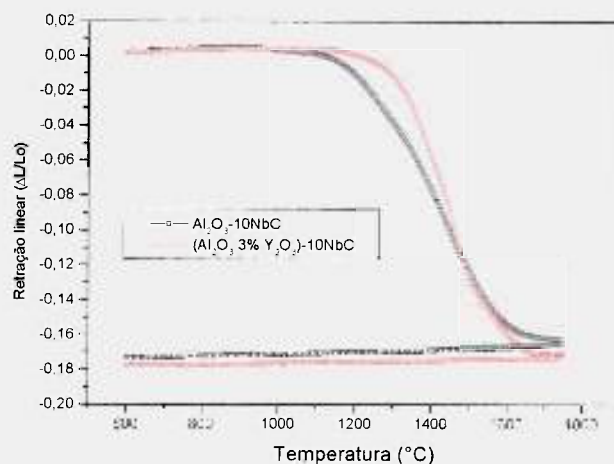


(b)

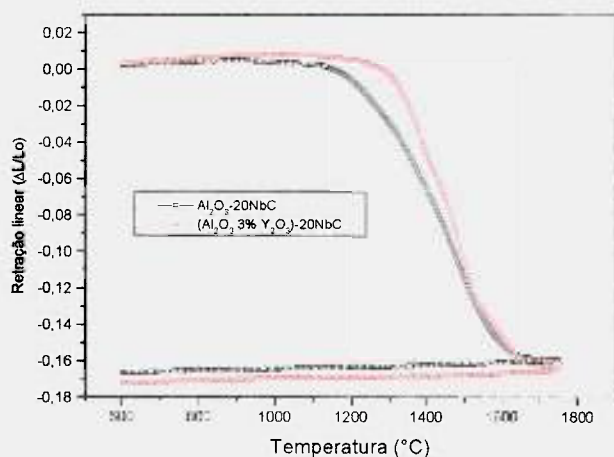
Figura 4.4- Retração linear em função da temperatura para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xNbC}$, onde $x=0, 10, 20, 40$ % em peso. (a) amostras sem Y_2O_3 ; (b) amostras contendo Y_2O_3 .



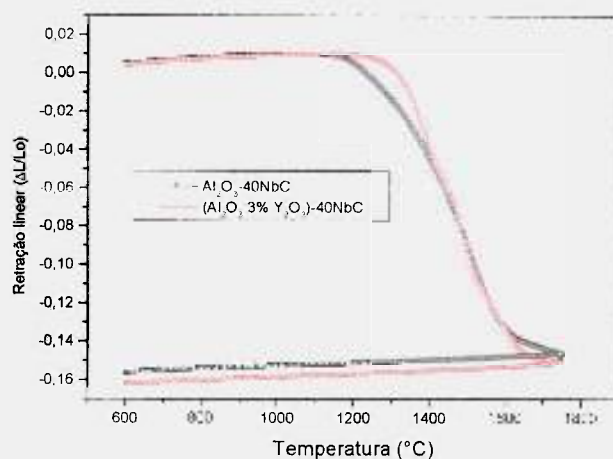
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.5- Retração linear em função da temperatura, comparando curvas das amostras com e sem ítria. (a) Al_2O_3 ; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{NbC}$; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{NbC}$; (d) $\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{NbC}$.

na Tabela 4.3 para todas as amostras, onde se observa que o aumento da concentração de NbC acarreta em um pequeno acréscimo na T_m . Por sua vez, a presença de ítria não afeta esta temperatura para uma mesma concentração de NbC presente na amostra.

Tabela 4.3 – Temperaturas de onset de início da retração e da máxima taxa de retração linear (T_m).

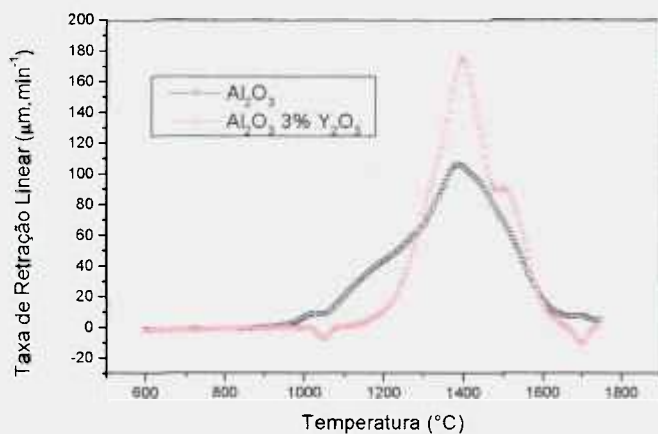
Amostra	T-Onset (°C)		T_m (°C)	
	sem Y_2O_3	3% Y_2O_3	sem Y_2O_3	3% Y_2O_3
Al_2O_3	985	1117	1397	1403
Al_2O_3 -10NbC	1000	1112	1465	1470
Al_2O_3 -20NbC	1019	1124	1495	1499
Al_2O_3 -40NbC	1081	1177	1505	1503

As curvas de taxa de retração linear em função da temperatura foram agrupadas em dois gráficos com o objetivo de melhor observar o efeito do aumento da concentração de NbC. As Figuras 4.7(a) e 4.7(b) correspondem aos gráficos dos compósitos sem ítria e com introdução de ítria, respectivamente. Estão presentes também nestes gráficos as curvas de densificação que são obtidas através dos dados coletados pelo dilatômetro de acordo com a seguinte expressão:

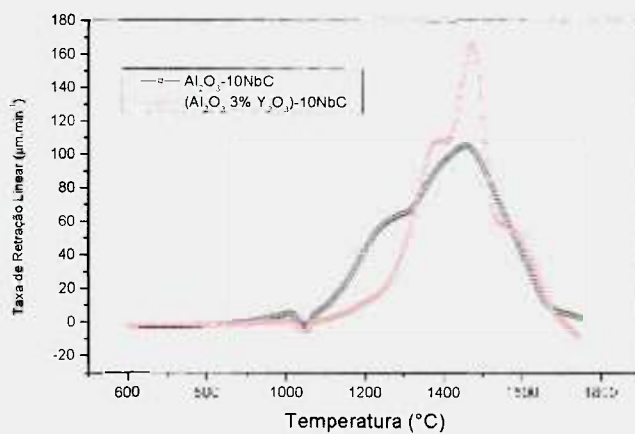
$$\rho(T) = \rho_0 \left(\frac{L_0}{L(T)} \right)^3 \quad (4.1)$$

onde: $\rho(T)$ - densidade da amostra em cada temperatura; ρ_0 - densidade a verde da amostra;
 L_0 - comprimento inicial; $L(T)$ - comprimento a cada temperatura.

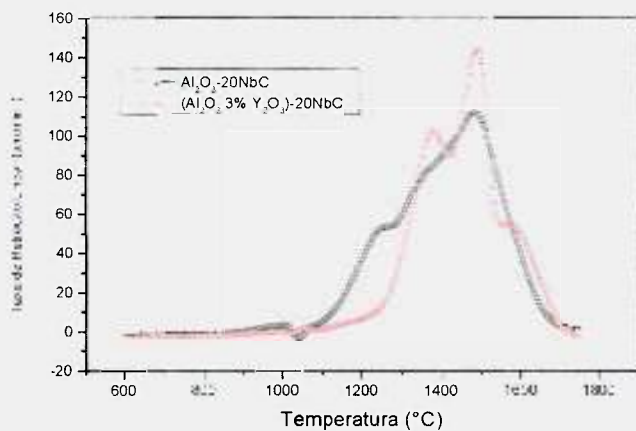
Observa-se na Figura 4.7, que as amostras apresentam boa densificação, atingindo densidades relativas acima de 95% da densidade teórica. Nas curvas de taxa de retração em função da temperatura observa-se a presença de picos pouco definidos nas amostras sem ítria (Figura 4.7 a), que ocorrem na temperatura próxima de 1250 °C para o primeiro pico e de 1390 °C para o segundo. Já as amostras com ítria (Figura 4.7 b) o pico apresentado nesta mesma etapa da curva, apresenta maior definição e ocorre na temperatura de aproximadamente 1390 °C.



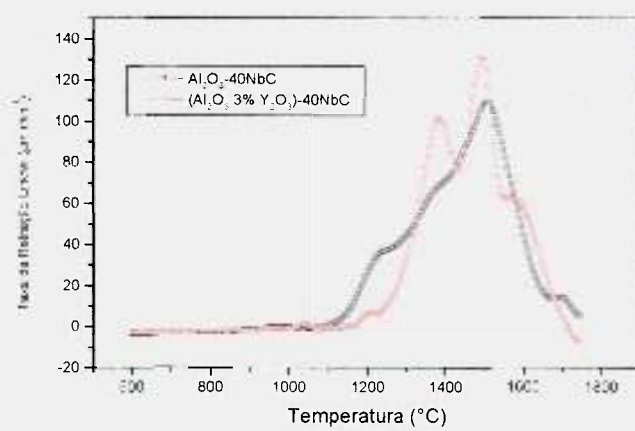
(a)



(b)

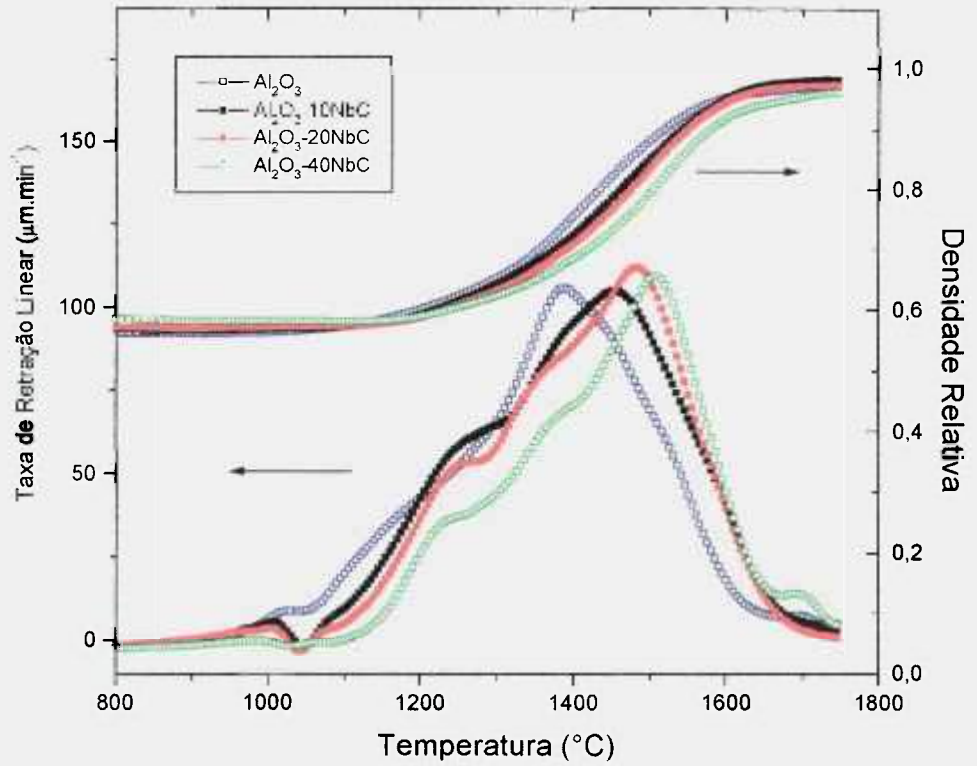


(c)

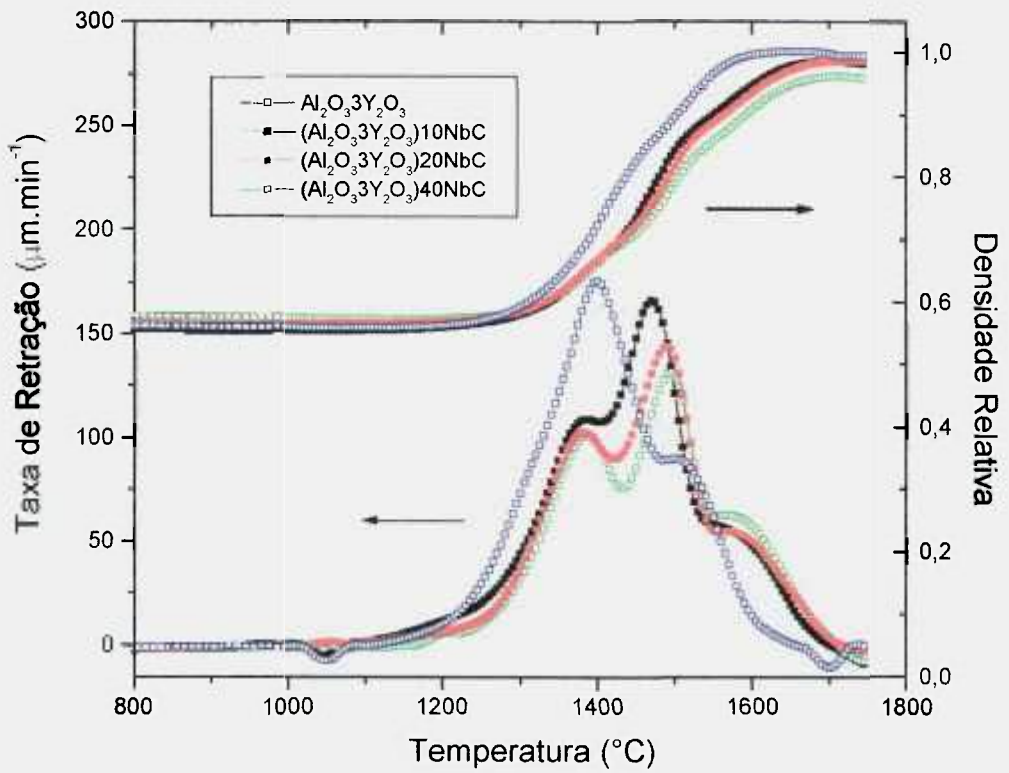


(d)

Figura 4.6- Taxa de retração linear em função da temperatura, comparando curvas das amostras com e sem ítria. (a) Al_2O_3 ; (b) Al_2O_3 -10NbC; (c) Al_2O_3 -20NbC; (d) Al_2O_3 -40NbC.



(a)



(b)

Figura 4.7- Taxa de retração linear e densidade relativa em função da temperatura. (a) amostras sem ítria; (b) amostras contendo ítria.

Para se identificar a densidade relativa das amostras quando ocorrem estes picos e a máxima taxa de retração, basta projetar estes pontos nas curvas de densificação. Porém, esta análise é feita de forma simplificada plotando os pontos de taxa de retração em função da densidade relativa. A Figura 4.8(a) corresponde ao gráfico de taxa de retração versus densidade relativa para as amostras sem ítria e 4.8(b) para as amostras com ítria.

A densidade relativa em que ocorre a máxima taxa de densificação para as amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3$ está em torno de 73 % da densidade teórica, ao passo que para as amostras com particulado a densidade relativa aumenta, ficando entre 80 % a 82 % da densidade teórica para as amostras sem ítria e 77% a 80% para as amostras com ítria. Com estes dados tem-se que a máxima taxa de retração das amostras com particulado ocorre quando as amostras se encontram com densidades relativas mais altas.

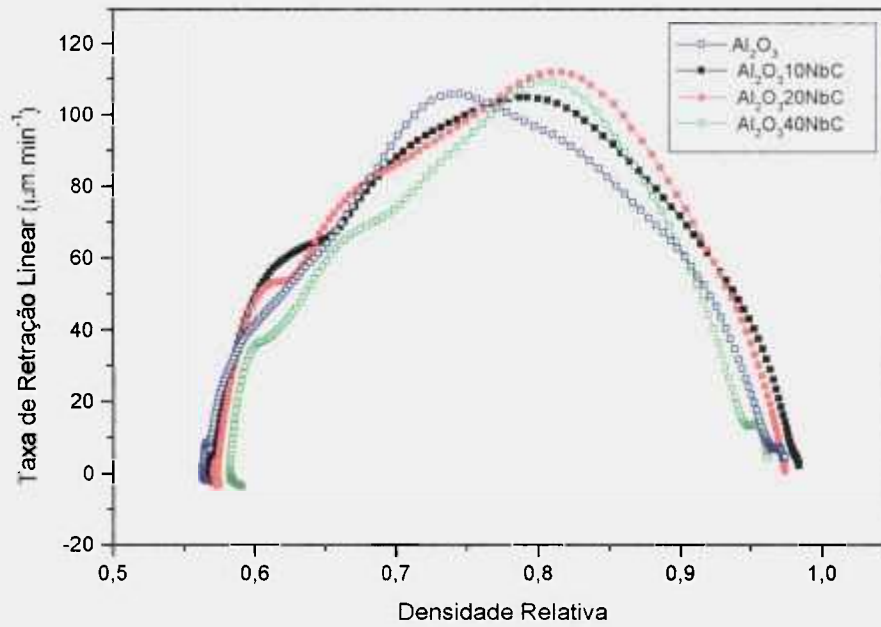
A partir das figuras apresentadas, pode-se dividir a análise da sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ em dois enfoques: o primeiro avalia a influência da presença de NbC e sua concentração na sinterização da alumina e o segundo refere-se a influência da adição de Y_2O_3 .

Presença e concentração de NbC

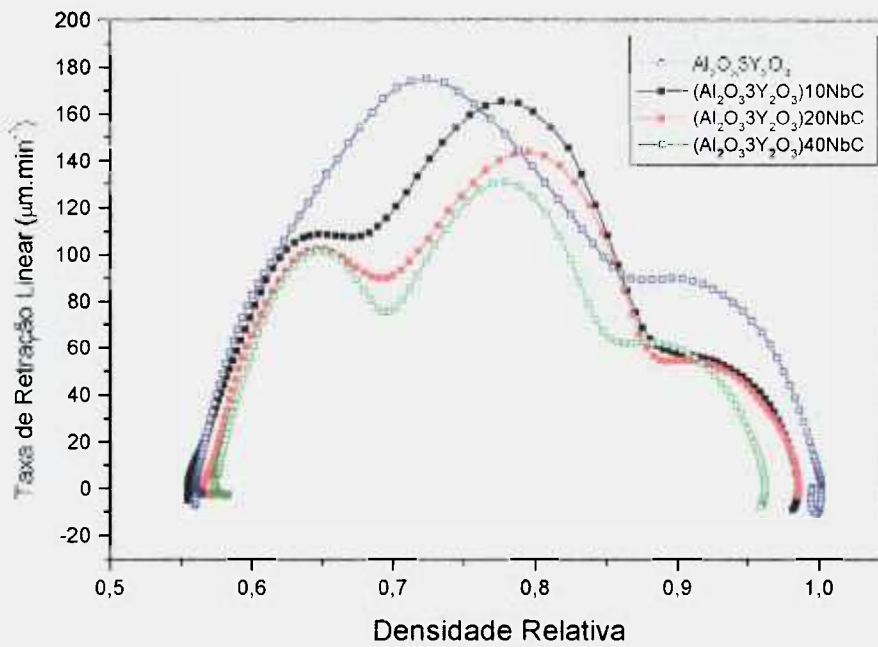
Como já foi mencionado, a presença de NbC, além de deslocar as curvas de retração linear para temperaturas mais elevadas (Figura 4.4), faz com que apareçam picos nas curvas de taxa de retração na etapa de aumento da taxa (Figura 4.7). Este comportamento na cinética de sinterização está relacionado ao fato da presença do particulado de NbC atuar como uma barreira que dificulta a densificação do compósito. Esta hipótese explica por que ao se aumentar a concentração de NbC, necessita-se de temperaturas mais altas para atingir a mesma retração linear.

Os picos que aparecem nas curvas de taxa de retração das amostras com particulado de NbC, também são um indicativo de como o NbC atua na cinética de sinterização, retardando os estágios de sinterização.

Estes picos ocorrem na temperatura de 1390°C , que também é praticamente a mesma temperatura da máxima taxa de retração das amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3$. Com esta observação, pode-se dizer que a matriz dos compósitos sinteriza por meio dos mesmos mecanismos de sinterização que atuam nas amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3$. Na Figura 4.7, pode-se observar que, quando ocorre a redução na taxa de retração das amostras sem particulado, o mesmo acontece para a matriz dos compósitos, fazendo com que a curva de taxa de retração comece a cair, formando os picos.



(a)



(b)

Figura 4.8- Taxa de retração linear em função da densidade relativa.

(a) amostras sem ítria; (b) amostra contendo ítria.

No entanto, como o NbC dificulta a densificação, a densidade dos compósitos é baixa na temperatura da máxima taxa de densificação da matriz ($T = 1390\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pela Figura 4.8 (a) tem-se que a densidade relativa dos compósitos sem ítria no segundo pico está em torno de 67% da densidade teórica e para as amostras com ítria (Figura 4.8 b) está em torno de 64%, o que corresponde a transição do estágio inicial para o estágio intermediário da sinterização. Com o aumento da temperatura, o sistema com particulado ganha energia suficiente para aumentar a taxa de retração, dando continuidade a este estágio de sinterização, eliminando porosidade e vazios presentes entre a matriz e o particulado. A temperatura em que o compósito volta a apresentar um aumento na taxa de retração é mais elevada a medida que se aumenta a concentração de NbC no compósito.

Já se tem conhecimento que a presença de partículas de segunda fase, rígidas e inertes, podem causar uma substancial redução na taxa de densificação da matriz do compósito^{112,113,114,115}, e que esta redução é mais acentuada quanto maior a fração volumétrica da inclusão presente no material. Existem várias investigações, baseadas em modelos teóricos e observações microestruturais que procuram explicar esta redução. Algumas teorias são: a formação de uma rede interconectada de particulado rígido que aparecem como barreiras, travando o processo de sinterização da matriz; o desenvolvimento de defeitos na forma de trincas durante a sinterização; sinterização diferenciada que surge pela grande variação na distribuição espacial da densidade a verde da matriz quando há a presença de inclusões¹¹³.

Portanto, o comportamento das curvas em função da adição de NbC está associado a presença de segunda fase rígida que dificulta o processo de densificação, atuando como barreiras na retração volumétrica da alumina, fazendo com que os estágios de sinterização ocorram em temperaturas mais elevadas.

Adição de Y_2O_3

A presença de Y_2O_3 na amostra de alumina e na matriz dos compósitos afeta significativamente a cinética de sinterização. Além de retardar o início da retração, apresentando todo o processo de densificação numa faixa mais estreita de temperatura (Figuras 4.5 e 4.6), a presença de ítria faz aparecer picos anômalos nas curvas de taxa de retração na etapa de redução da taxa (Figuras 4.6 e 4.7 b).

Analisando o gráfico da Figura 4.6(a) no qual estão presentes as curvas de taxa de retração linear da alumina e alumina-ítria, tem-se que a curva da alumina-ítria, apesar de ter início em temperatura mais elevada, aumenta mais rapidamente, indicando que os

mecanismos de densificação presentes nesta faixa de temperatura atuam de forma mais efetiva do que na alumina pura. O mesmo comportamento pode ser observado nas Figuras 4.6 (b), (c) e (d) comparando-se as curvas para os compósitos com e sem introdução de ítria.

Dopando-se a alumina com 1500 ppm de Y_2O_3 , foi estabelecido que os cátions relativamente grandes de Y^{3+} segregam nos contornos de grão da Al_2O_3 dificultando a difusão dos íons ao longo dos contornos, diminuindo a taxa de densificação⁴⁴. Em estudos de propriedades mecânicas a altas temperaturas, foi observado que a ítria aumenta a resistência à fluência da alumina pela diminuição da difusão pelo contorno de grão, que é o mecanismo primário para a fluência na alumina^{45,46,47}. Portanto a atuação da ítria neste mecanismo de transporte de matéria, via contorno de grão, pode estar presente na etapa inicial da sinterização das amostras, fazendo com que este mecanismo comece a atuar em temperaturas mais elevadas, retardando o início da retração.

O pico anômalo, que aparece nas curvas de retração linear das amostras com ítria, ocorre em torno de 1500 °C para a amostra de alumina e por volta de 1580 °C nos compósitos (Figura 4.7 b). Porém quando se observa o gráfico da taxa de retração em função da densidade (Figura 4.8 (b)) tem-se que este efeito ocorre aproximadamente no mesmo estágio de densificação do material, ou seja, em torno das mesmas densidades relativas (90% Dt). Estes picos, portanto, estão relacionados com a presença de Y_2O_3 no compósito que num certo estágio da densificação, propicia um incremento na taxa de retração do material.

Sato e col.⁴³ estudando a alumina com dopagem de 1500 ppm de Y_2O_3 com taxa constante de aquecimento (0,33 e 1 °C/min), também identificaram a presença de um pico anômalo na curva de taxa de retração linear desse material. A densidade relativa da alumina na região em que ocorre o pico está em torno de 90% da densidade teórica, a mesma densidade relativa encontrada na Figura 4.8 (b). Sato analisou a microestrutura do material no início e no final do pico e observou um acréscimo substancial no tamanho de grão e na concentração de Y nos contornos de grão, concluindo que o pico corresponde a saturação de ítrio na matriz de alumina, segregando para os contornos de grãos e provocando o crescimento dos grãos de alumina. Fazendo-se uma analogia com o pico registrado na Figura 4.8(b) tem-se que os processos de difusão envolvidos provocam um aumento na taxa de retração.

Como conclusão dos efeitos da introdução de particulado de NbC e de Y_2O_3 na cinética de sinterização da alumina, tem-se que estes dois materiais atuam de modos bem diferenciados. Enquanto o NbC atua de forma mais estrutural, impondo barreiras físicas na redução volumétrica da matriz, a ítria atua nos fenômenos de superfície das partículas de alumina modificando os mecanismos de sinterização.

4.4- Caracterização Microestrutural das Pastilhas

4.4.1- Microscopia Óptica

Foram observadas por microscopia óptica as faces seccionadas e polidas das amostras Al_2O_3 - xNbC sinterizadas a 1750 °C/15min. Micrografias de cada amostra foram digitalizadas e observadas em analisador de imagens, sendo os grãos de NbC quantificados pelo software Quantikov. As micrografias foram obtidas com a lente de 20X de aumento, a qual fornece imagens de áreas representativas das microestruturas.

Na Figura 4.9 são apresentadas micrografias das amostras Al_2O_3 -xNbC onde x=10, 20 e 40 % NbC. Nas micrografias da esquerda o carbetto de nióbio presente (fase clara na micrografia) não foi moído e nas micrografias da direita o carbetto foi moído 30h. Pode-se observar que as amostras com NbC moído apresentam esta fase homogeneamente distribuída e com grãos menores.

A Tabela 4.4 contem os resultados de diâmetro médio equivalente dos grãos de NbC. O desvio padrão referente as amostras com o NbC sem moer foi omitido, pois devido a distribuição de tamanho de grãos ser muito larga, o valor do desvio padrão é comparável ao valor do tamanho médio. O diâmetro médio para as amostras com NbC moído manteve-se praticamente o mesmo independente da concentração de NbC.

Em vista da maior homogeneidade na microestrutura e tamanhos de grãos menores de NbC das amostras com NbC moído, as demais caracterizações, como microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, dilatométrica e propriedades mecânicas, foram realizadas somente com as amostras com introdução de NbC moído.

Tabela 4.4- Resultados de diâmetro médio equivalente dos grãos de NbC obtido das imagens de MO pelo software Quantikov.

amostra Al_2O_3 - xNbC	NbC sem moer (μm)	NbC moído 30h (μm)
x=10% NbC	3,4	2,1 ± 1,3
x=20% NbC	3,5	2,4 ± 1,3
x=40% NbC	3,8	2,5 ± 1,5

NbC não moído

NbC moído 30h

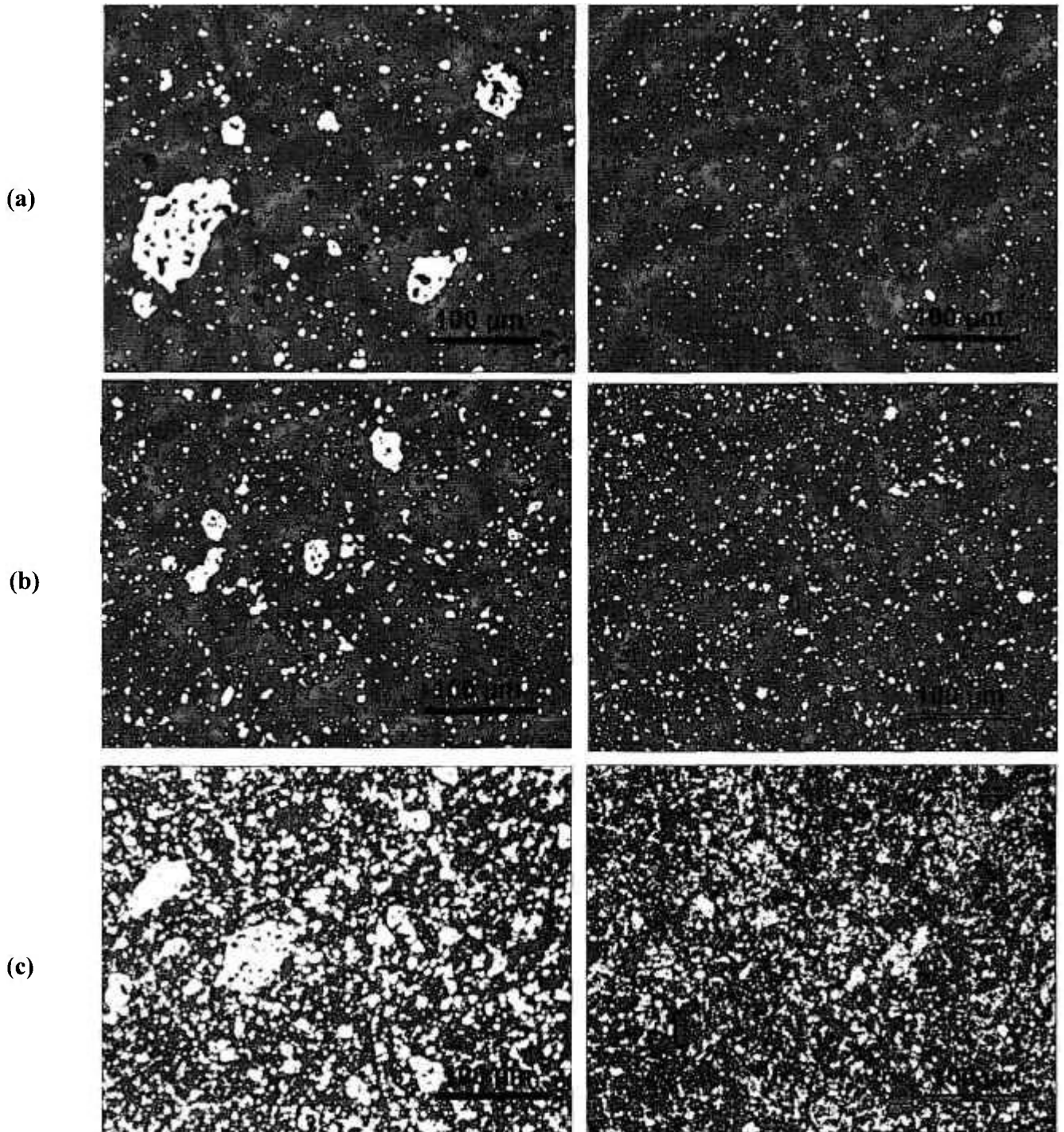


Figura 4.9- Micrografias de microscópio óptico de amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-x NbC}$ sinterizadas a $1750\text{ }^\circ\text{C}$.

(a) $x=10\%$; (b) $x=20\%$; (c) $x=40\%$ em peso.

4.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras Al_2O_3 - x NbC e $(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3% Y_2O_3) xNbC (x=10, 20 e 40 %NbC em peso) foram polidas, atacadas termicamente e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também foram observadas as amostras de Al_2O_3 , sinterizadas nas duas temperaturas e a amostra Al_2O_3 3 % Y_2O_3 sinterizada na temperatura de 1650 °C. Através dessa análise é possível avaliar a influência do aumento da concentração de NbC na microestrutura, a introdução de Y_2O_3 e o efeito da temperatura de sinterização no tamanho dos grãos da matriz de Al_2O_3 .

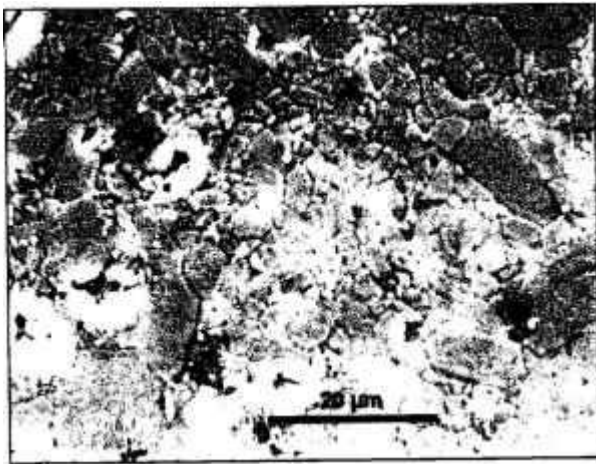
As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam micrografias das amostras sinterizadas a 1650 °C com as diferentes concentrações de NbC, sem ítria e com a introdução de Y_2O_3 , respectivamente. Nas micrografias da Figura 4.10, que se referem as amostras sem aditivo, a fase cinza corresponde a matriz de alumina e a fase clara ao NbC. Já nas micrografias da Figura 4.11, que se referem as amostras com ítria, a fase clara corresponde ao particulado de NbC e a fase YAG. Pode-se observar pelas micrografias, de um modo geral, que não há muita variação do tamanho de grão da alumina em função da variação da concentração de NbC e da introdução da ítria.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam as micrografias relativas as amostras sinterizadas a 1750 °C/15 min. Observa-se por estas micrografias uma sensível redução no tamanho de grão da alumina em função do aumento da concentração de NbC. Este efeito (*pinning*) é mais nítido nas amostras com ítria (Figura 4.13).

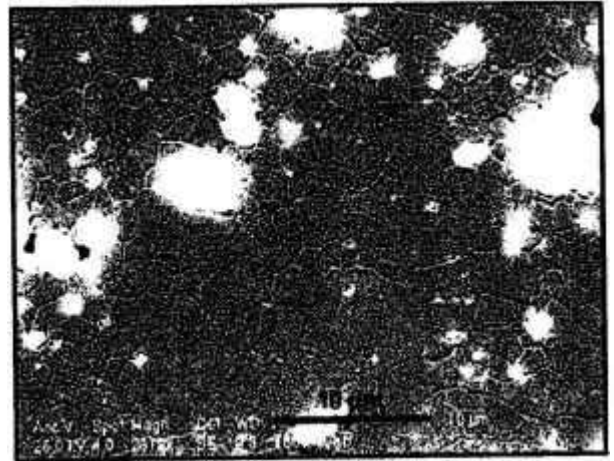
O tamanho médio dos grãos de Al_2O_3 , para as amostras sinterizadas a 1650 °C e 1750°C, foi determinado pelo programa de análise de imagens Quantikov 1.7 (Tabela 4.5). Os resultados foram obtidos utilizando-se estatística de medida de perímetro médio para os grãos de alumina.

Tabela 4.5- Diâmetro médio dos grãos de Al_2O_3 determinado pelo software Quantikov.

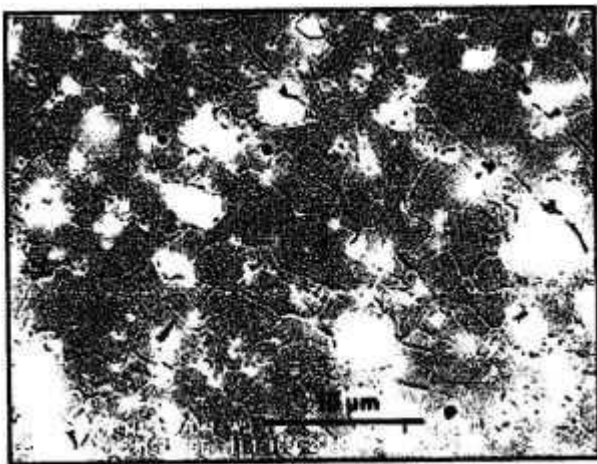
Amostra	<i>d</i> (μm) 1650°C/30min	<i>d</i> (μm) 1750°C/15min
Al_2O_3	2,4 ± 1,3	5,5 ± 3,0
Al_2O_3 3Y_2O_3	2,0 ± 1,0	---
Al_2O_3-10NbC	1,4 ± 0,8	2,6 ± 1,4
$(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3Y_2O_3)10NbC	1,6 ± 0,9	4,1 ± 2,5
Al_2O_3-20NbC	1,3 ± 0,9	2,3 ± 1,4
$(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3Y_2O_3)20NbC	1,4 ± 0,7	2,4 ± 1,8
Al_2O_3-40NbC	1,3 ± 0,7	1,8 ± 0,9
$(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3Y_2O_3)40NbC	1,4 ± 0,7	1,9 ± 0,9



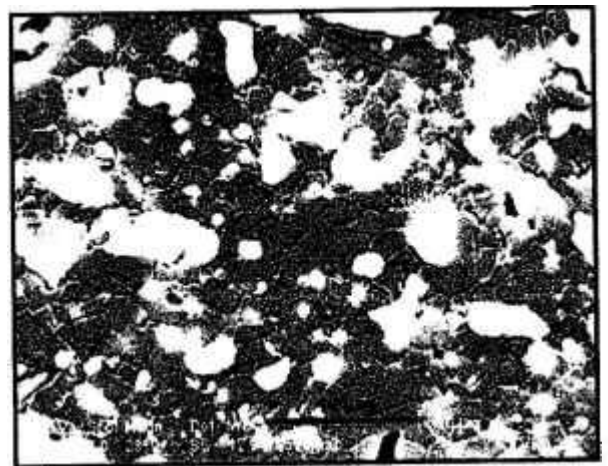
(a)



(b)



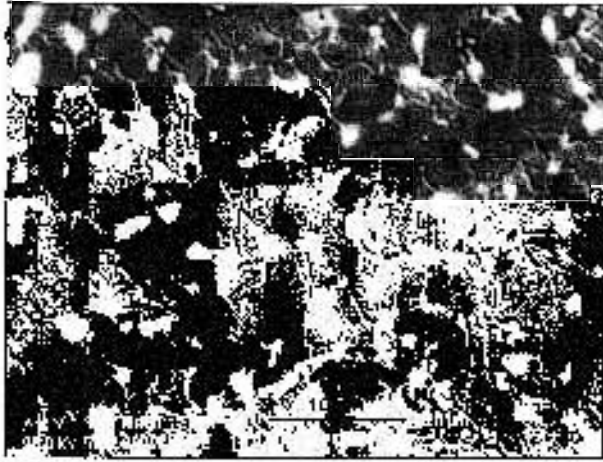
(c)



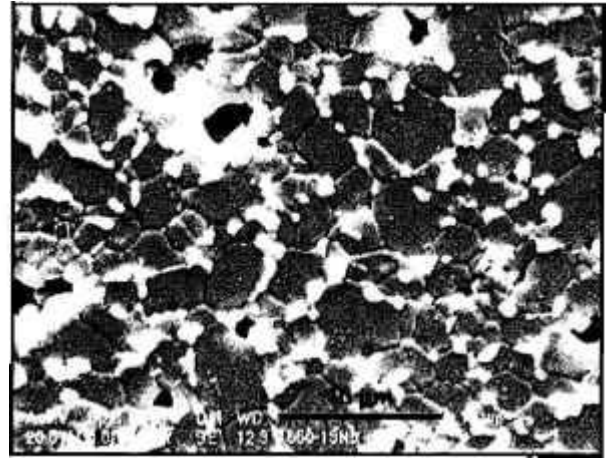
(d)

Figura 4.10- Micrografias de MEV das amostras Al_2O_3 - x NbC sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/30\text{min}$.

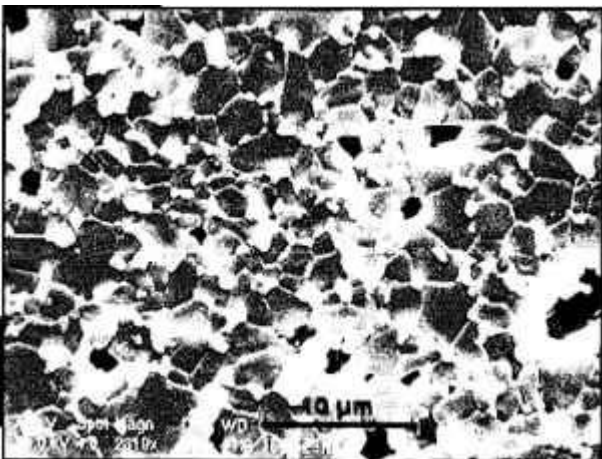
(a) x=0 %; (b) x=10%; (c)x=20%; (d) x=40% em peso.



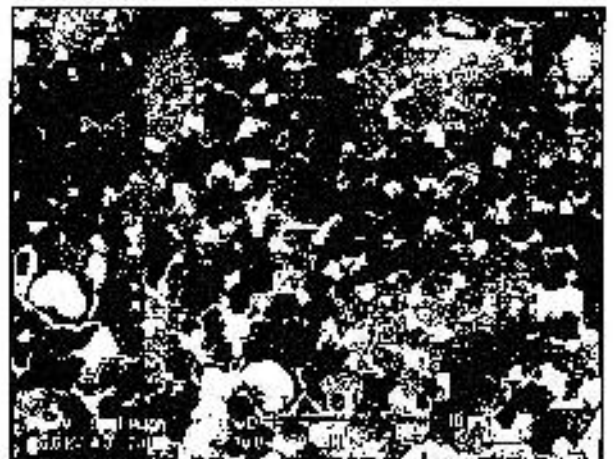
(a)



(b)



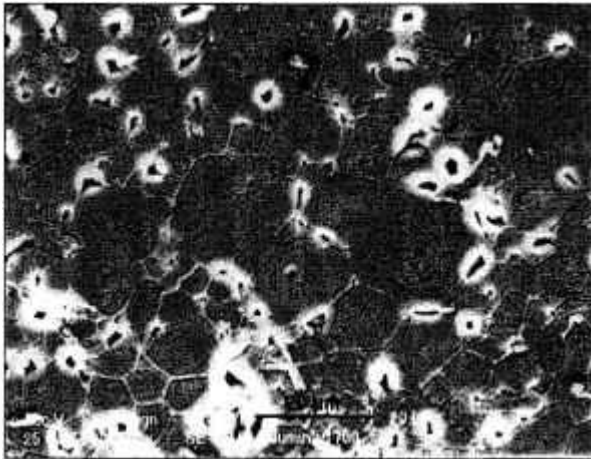
(c)



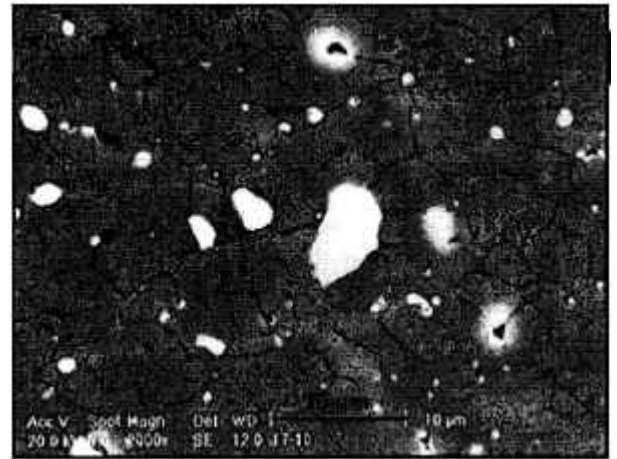
(d)

Figura 4.11- Micrografias de MEV das amostras $(\text{Al}_2\text{O}_3\ 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-xNbC}$ sinterizadas a $1650\ ^\circ\text{C}/30\text{min}$.

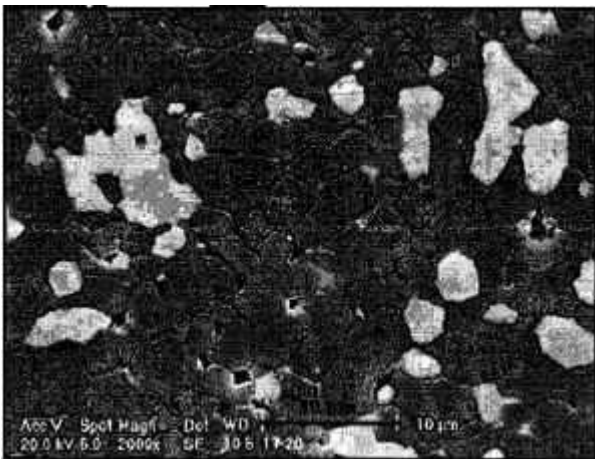
(a)x= 0 %; (b) x= 10%; (c)x= 20%; (d) x= 40% em peso.



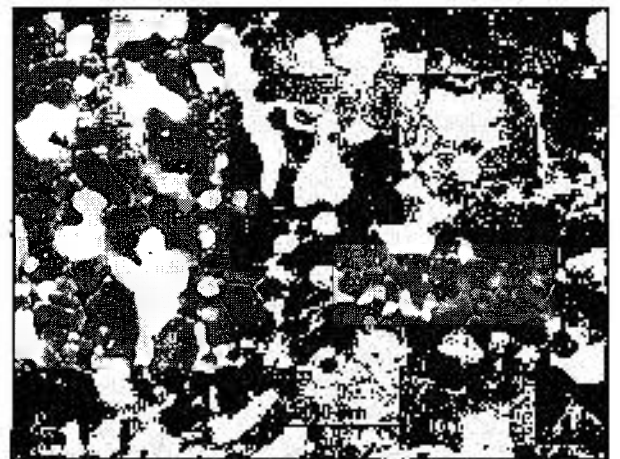
(a)



(b)

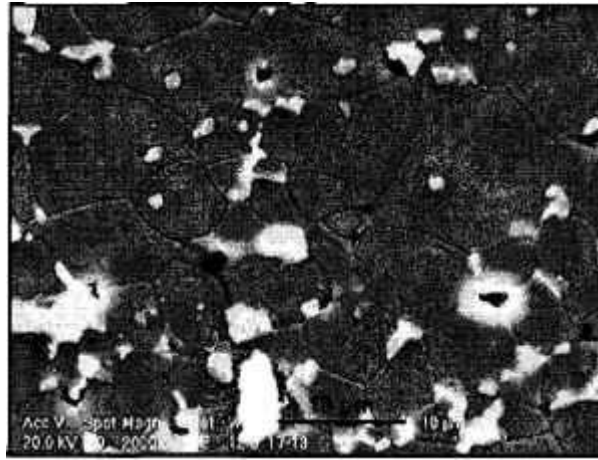


(c)

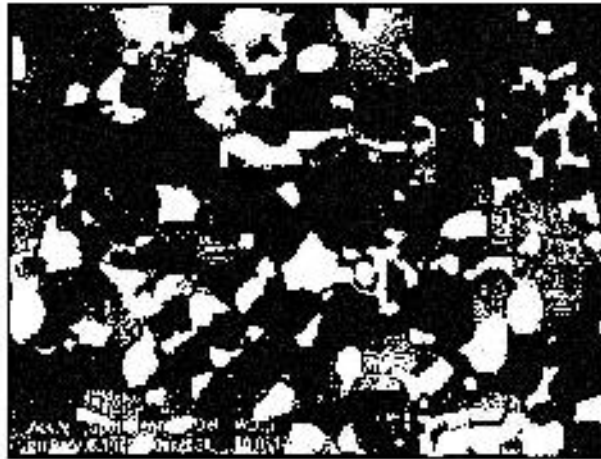


(d)

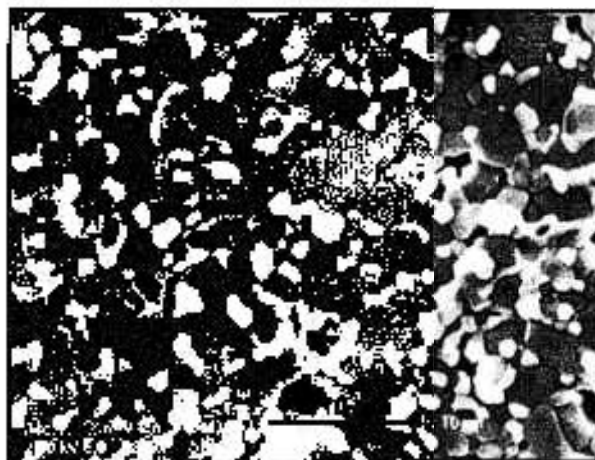
Figura 4.12- Micrografias de MEX das amostras Al_2O_3-xNbC sinterizadas a $1750\text{ }^\circ\text{C}/30\text{min}$.
 (a) $x=0\%$; (b) $x=10\%$; (c) $x=20\%$; (d) $x=40\%$ em peso.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13- Micrografias de MEV das amostras $(\text{Al}_2\text{O}_3\ 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-x NbC}$ sinterizadas a $1750\ ^\circ\text{C}/30\text{min}$.

(a) $x=10\%$; (b) $x=20\%$; (c) $x=40\%$ em peso.

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 confirmam o que pode ser visualizado qualitativamente nas micrografias. Primeiro, os tamanhos de grãos das amostras sinterizadas a 1650 °C são menores do que das amostras sinterizadas a 1750 °C, portanto a temperatura mais elevada de patamar promoveu um crescimento maior dos grãos da matriz de alumina. Segundo, o aumento da concentração de NbC inibe o crescimento dos grãos da matriz devido a introdução de partículas de segunda fase, o que foi observado para as amostras sinterizadas a 1750 °C.

O tamanho médio dos grãos correspondente a fase clara das amostras sinterizadas a 1750 °C também foi determinado pelo programa Quantikov (Tabela 4.6). Para as amostras com 0% de Y_2O_3 esta fase corresponde ao NbC e para as amostras com 3% de Y_2O_3 corresponde ao NbC mais a fase YAG.

Tabela 4.6- Tamanho médio da segunda fase presente no compósito $Al_2O_3-x NbC$.

$Al_2O_3-x NbC$	$d (\mu m)$	
	0% Y_2O_3	3% Y_2O_3
X=10%	1,8 ± 0,9	1,5 ± 0,8
X=20%	2,4 ± 1,1	1,8 ± 0,9
X=40%	2,4 ± 1,0	1,7 ± 0,6

Observando-se a face polida da amostra sem ataque térmico, com imagem de elétrons retroespalhados, é possível identificar a presença da matriz de alumina (fase cinza) e de grãos claros que variam de tonalidade em função do número atômico dos elementos que compõem aquela fase. A Figura 4.14 apresenta uma micrografia da amostra $(Al_2O_3,3\%Y_2O_3)10NbC$ obtida a partir de elétrons retroespalhados, na qual pode-se identificar uma fase branca e outra com tonalidade cinza mais clara. Por meio de espectroscopia dispersiva de energia, foram determinados os elementos químicos de três pontos da micrografia, que tem os espectros apresentados na figura 4.14. Na fase branca (pontos 1 e 3) foi determinado o Nb além do Al e do O (compõem a matriz de Al_2O_3), indicando que este material corresponde ao NbC e a fase cinza mais clara foi determinado o Y correspondendo a fase YAG que envolve o grão de NbC (ponto 2).

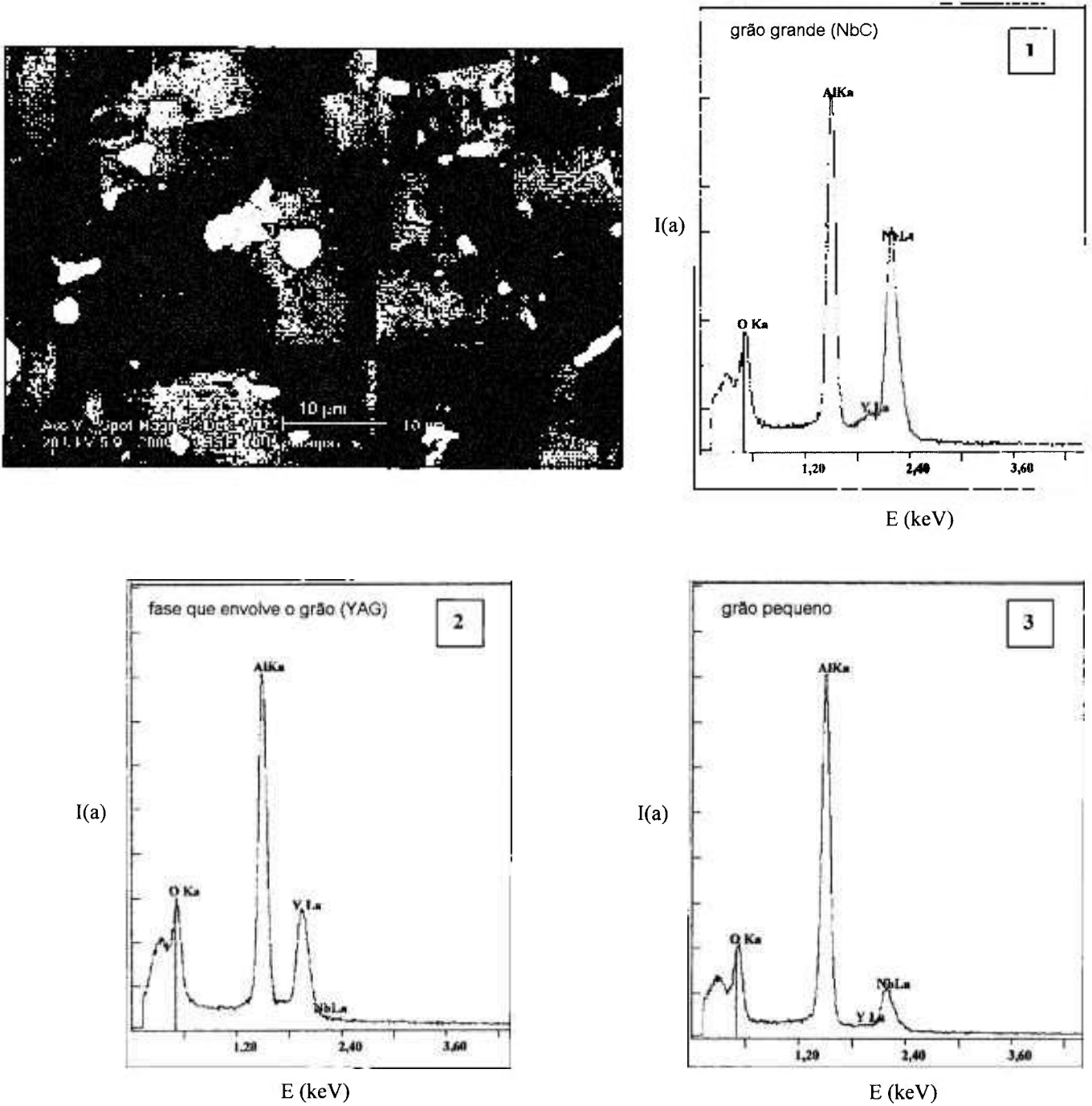


Figura 4.14– Micrografia da superfície polida da amostra $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3)-10NbC$ sinterizada a $1750^\circ C$ e espectros de energia dispersiva das estruturas indicadas na micrografia

4.4.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram observadas três amostras em Microscópio eletrônico de transmissão (MET), sendo duas de composição $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3)\text{-10NbC}$ sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/30\text{min}$ e a $1750^\circ\text{C}/15\text{min}$ e uma terceira amostra de composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40NbC}$ sinterizada a $1750^\circ\text{C}/10\text{min}$. O objetivo da utilização desta técnica é um estudo mais detalhado da microestrutura do material identificando-se as fases presentes e sua localização por meio de difração eletrônica de área selecionada (SAD) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Primeiramente foi feita uma análise geral da microestrutura de cada amostra com aumentos relativamente baixos (aproximadamente 8000X), utilizando-se estágio goniométrico de dupla inclinação. Nesta análise são observados os elementos característicos da microestrutura como o tamanho dos grãos e sua distribuição, pontos triplos, contornos de grão, precipitados, segunda fase, poros, e a frequência com que estes elementos ocorrem. Na Figura 4.15 tem-se uma micrografia de cada amostra com baixo aumento, exemplificando esta análise preliminar. Pode-se observar nas três micrografias uma estrutura de grãos maiores que devem corresponder à Al_2O_3 e ao NbC e pequenos grãos que aparecem nos contornos de grãos e pontos triplos e também intragranularmente. No entanto, para a identificação desses elementos, é necessário analisar cada um deles por meio da técnica de difração eletrônica de área selecionada. Foram feitas identificações de vários grãos para cada amostra, sendo apresentadas algumas micrografias representativas das fases determinadas. Além das fases cristalinas presentes nos difratogramas de raios X (Al_2O_3 ; NbC; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), investigou-se também a presença de outras fases que poderiam surgir como produtos de reações durante o processo de sinterização, como o NbO e $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

A amostra $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{3\%Y}_2\text{O}_3)\text{10NbC}$ sinterizada a $1650^\circ\text{C}/30\text{min}$ teve as seguintes fases identificadas: Al_2O_3 de estrutura hexagonal com parâmetro de rede $a=b=0.476\text{ nm}$ e $c=1.299\text{ nm}$, NbC de estrutura cúbica de face centrada com $a=0.45\text{ nm}$ e YAG de estrutura cúbica de corpo centrado com $a=1.201\text{ nm}$. Nenhuma outra fase foi identificada. As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam dois exemplos da identificação da fase YAG com localização em pontos triplos. Nas duas Figuras a micrografia (a) corresponde a imagem de campo claro e (b) a imagem de campo escuro. Na Figura 4.16 é apresentado o padrão de pontos de difração eletrônico da área selecionada da fase YAG e o padrão indexado pelo programa

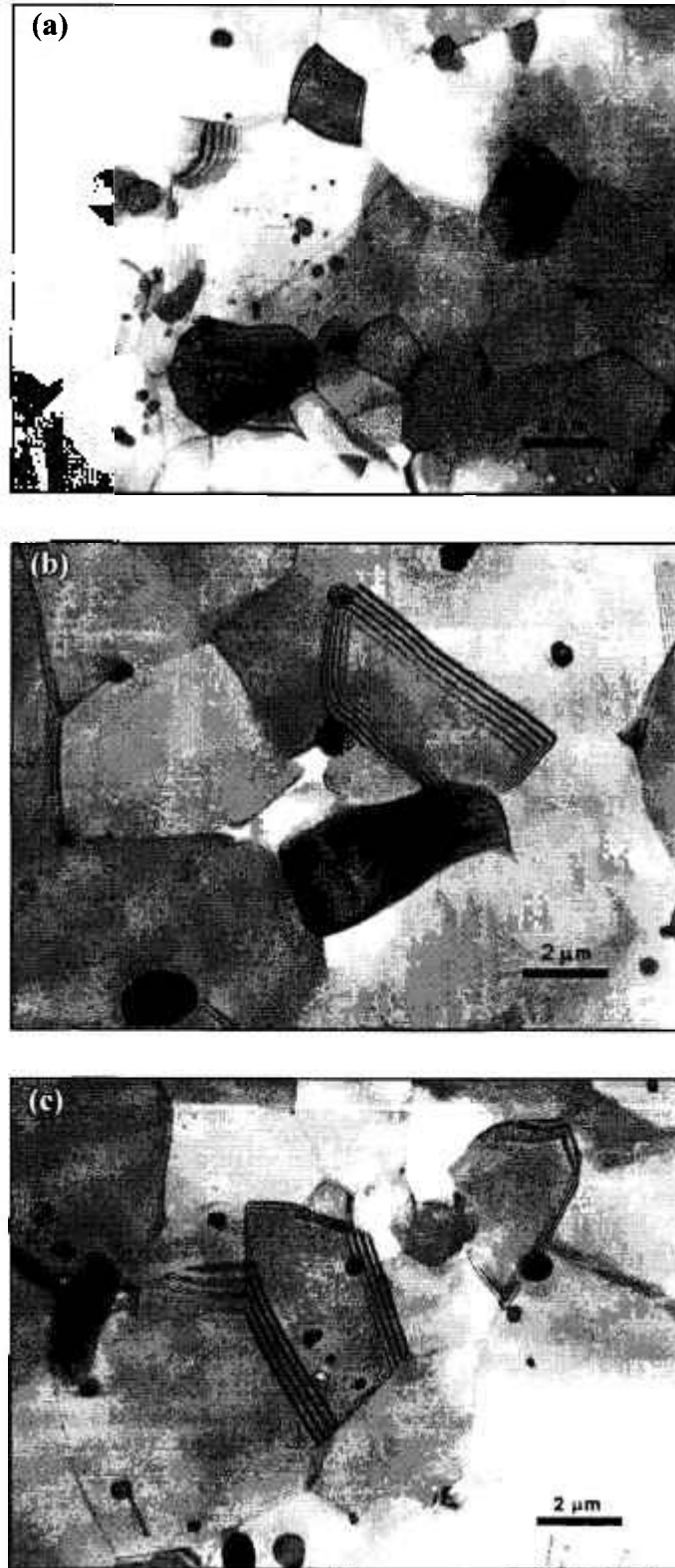


Figura 4.15- Micrografias de MET das amostras : (a) $(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 3\%Y}_2\text{O}_3)\text{-10NbC}$ sinterizada a 1650°C ; (b) $(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 3\%Y}_2\text{O}_3)\text{-10NbC}$ sinterizada a 1750°C ; (c) amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40NbC}$ sinterizada a 1750°C .

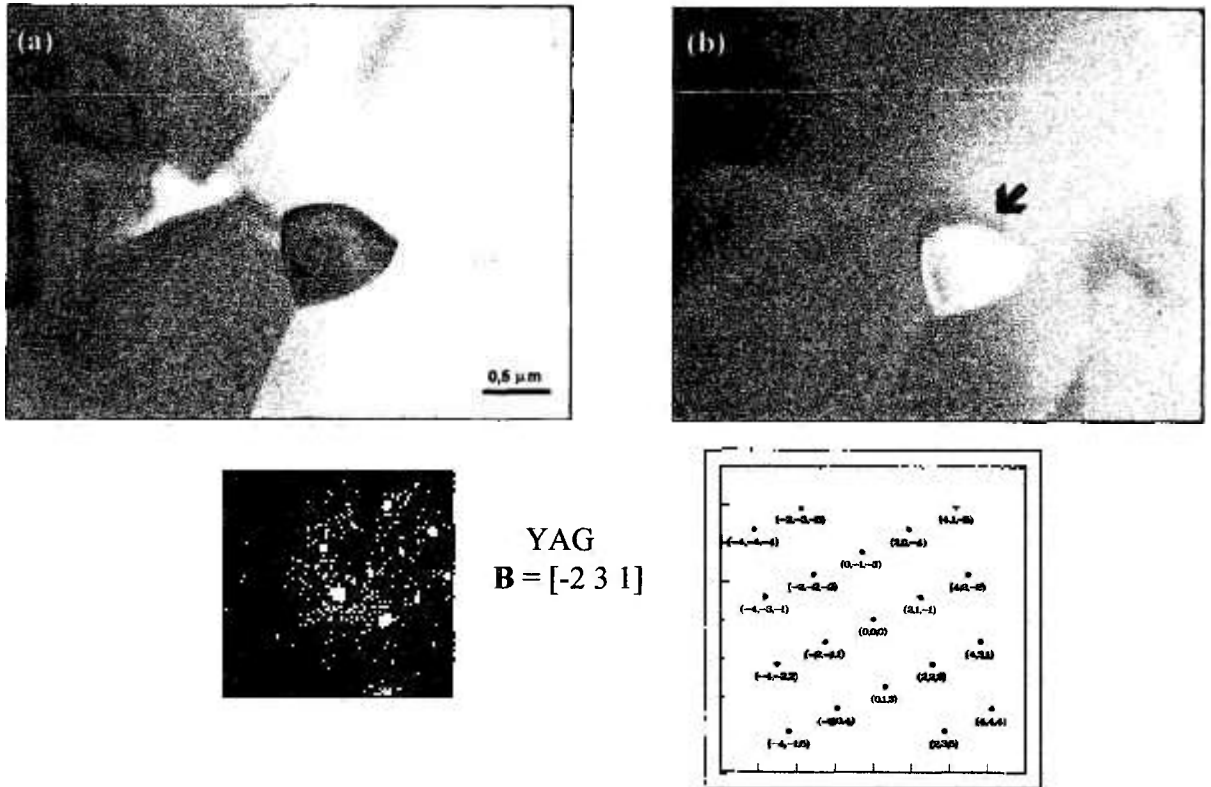


Figura 4.16- Fase YAG localizada em ponto triplo-(Al₂O₃ 3%Y₂O₃)-10NbC -1650°C; padrão de difração eletrônico e indexação por DIFPAT; (a) campo claro; (b) campo escuro.

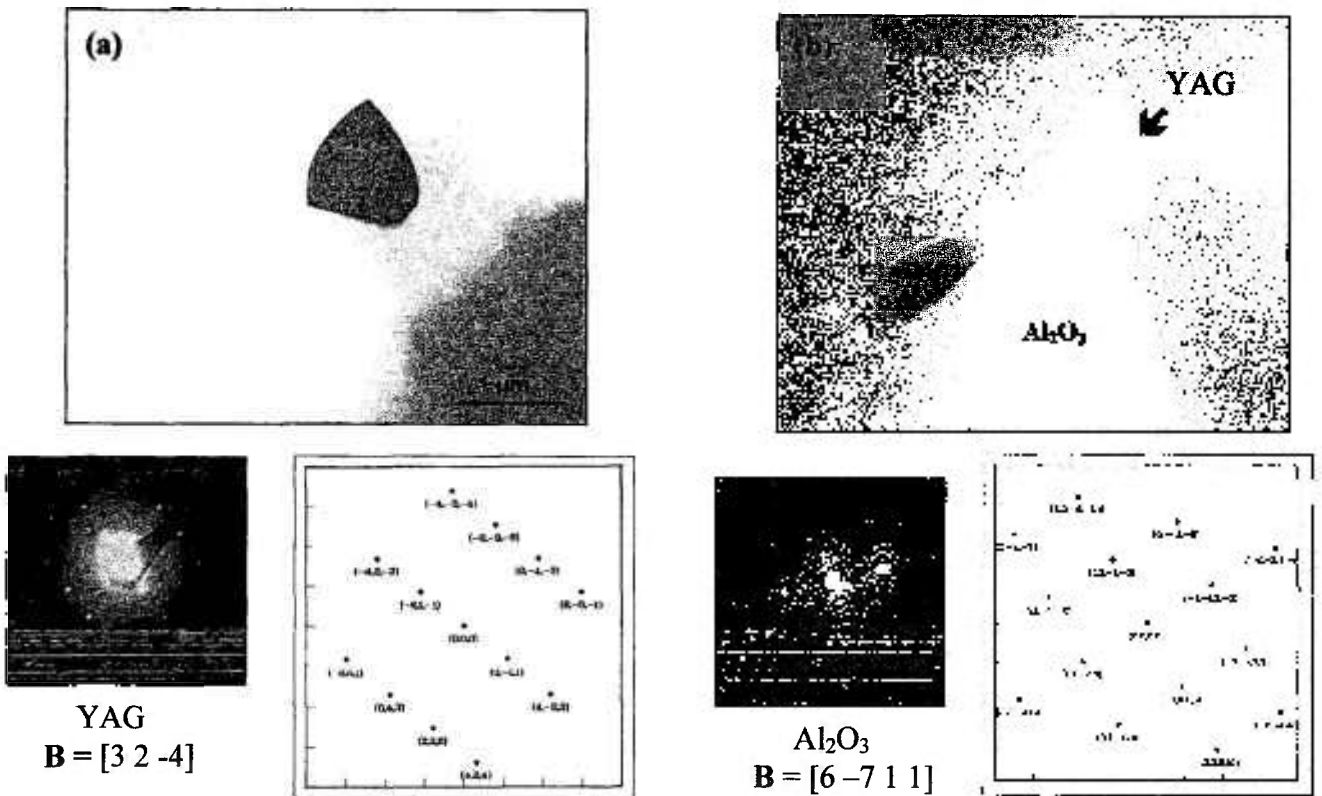


Figura 4.17-(a) campo claro;(b) campo escuro; padrão de difração eletrônico da fase YAG e da Al₂O₃ e indexação por DIFPAT ((Al₂O₃ 3%Y₂O₃)-10NbC sinterizada a 1650°C).

DIFPAT. Da mesma forma a Figura 4.17 tem o padrão de difração da fase YAG e também do grão de alumina localizado logo abaixo do ponto triplo.

A amostra de mesma composição sinterizada a 1750 °C/15min também teve identificadas as mesmas fases determinadas pela difração de raios X. As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam micrografias com a fase YAG em pontos triplos. Estão presentes nestas figuras os padrões de difração e as respectivas indexações obtidas pelo programa DIFPAT.

Comparando-se as micrografias da Figuras 4.16 e 4.17 (amostra sinterizada a 1650 °C/30min) com as Figuras 4.18 e 4.19 (amostra sinterizada a 1750 °C/15min), pode-se observar que a fase YAG, localizada nos pontos triplos, apresenta ângulo diedro diferente, dependendo da temperatura de sinterização. Para a amostra sinterizada a 1650 °C o ângulo diedro é alto, em torno de 120°; aumentando-se a temperatura de sinterização para 1750 °C, o ângulo diedro diminui. A presença de impurezas nos materiais de partida (ítem 3.1.1), provavelmente contribuiu para uma redução no ponto eutético no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1760°C), originando a formação de fase líquida em temperaturas mais baixas.

Pelas Figuras 4.18 e 4.19, observa-se que o ângulo diedro está em torno de 60° o que permite uma penetração do líquido ao longo dos grãos formando prismas triangulares na interseção de três grãos. Este efeito na fase YAG em função da temperatura, pode ter auxiliado a densificação dos compósitos, como de fato é observado neste trabalho (ítem 4.2), onde as amostras com ítria, sinterizadas a 1750 °C, apresentam densidades mais altas.

A fase YAG também foi observada como grãos arredondados localizados na região intragranular dos grãos de alumina. Exemplos destes grãos de YAG intragranulares podem ser observados nas Figuras 4.20 e 4.21, para as amostras sinterizadas a 1650 °C e 1750 °C respectivamente. Este material pode ter sido aprisionado durante o processo de crescimento de grão da alumina, não tendo sido capaz de obstruir o movimento dos contornos, sendo englobado pelo grão.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam dois exemplos de localização do NbC na amostra sinterizada a 1750 °C. Na Figura 4.22 o NbC está envolvido pela fase YAG. Os padrões de difração destes dois materiais estão logo abaixo as micrografias. A Figura 4.23 apresenta grão de NbC localizado em ponto triplo na matriz de alumina. Não foi identificado por difração eletrônica o grão localizado à direita do grão de NbC, porém, pelo formato triangular pode-se deduzir que é a fase YAG.

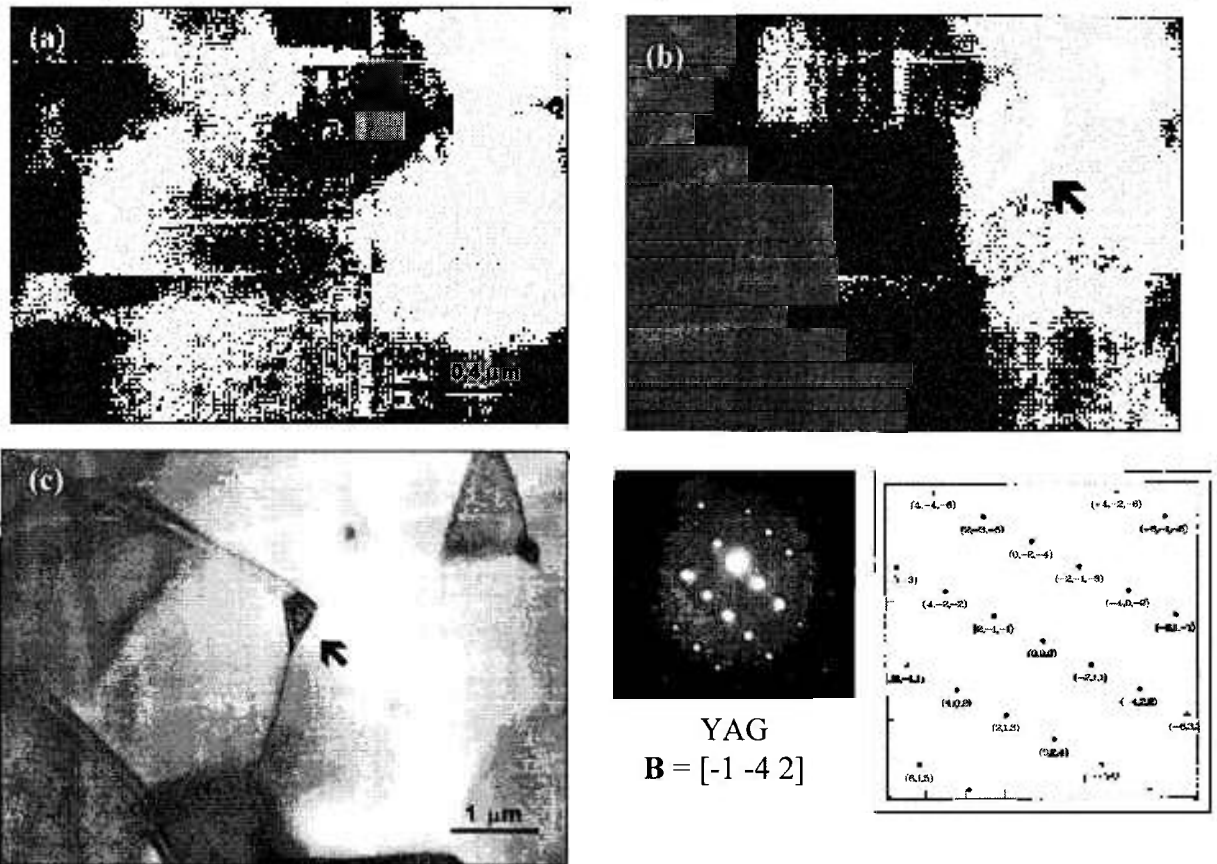


Figura 4.18-(a) campo claro; (b) campo escuro; (c) localização da fase; padrão de difração eletrônico da fase YAG e indexação por DIFPAT ((Al₂O₃ 3%Y₂O₃)₁₀NbC - 1750°C).

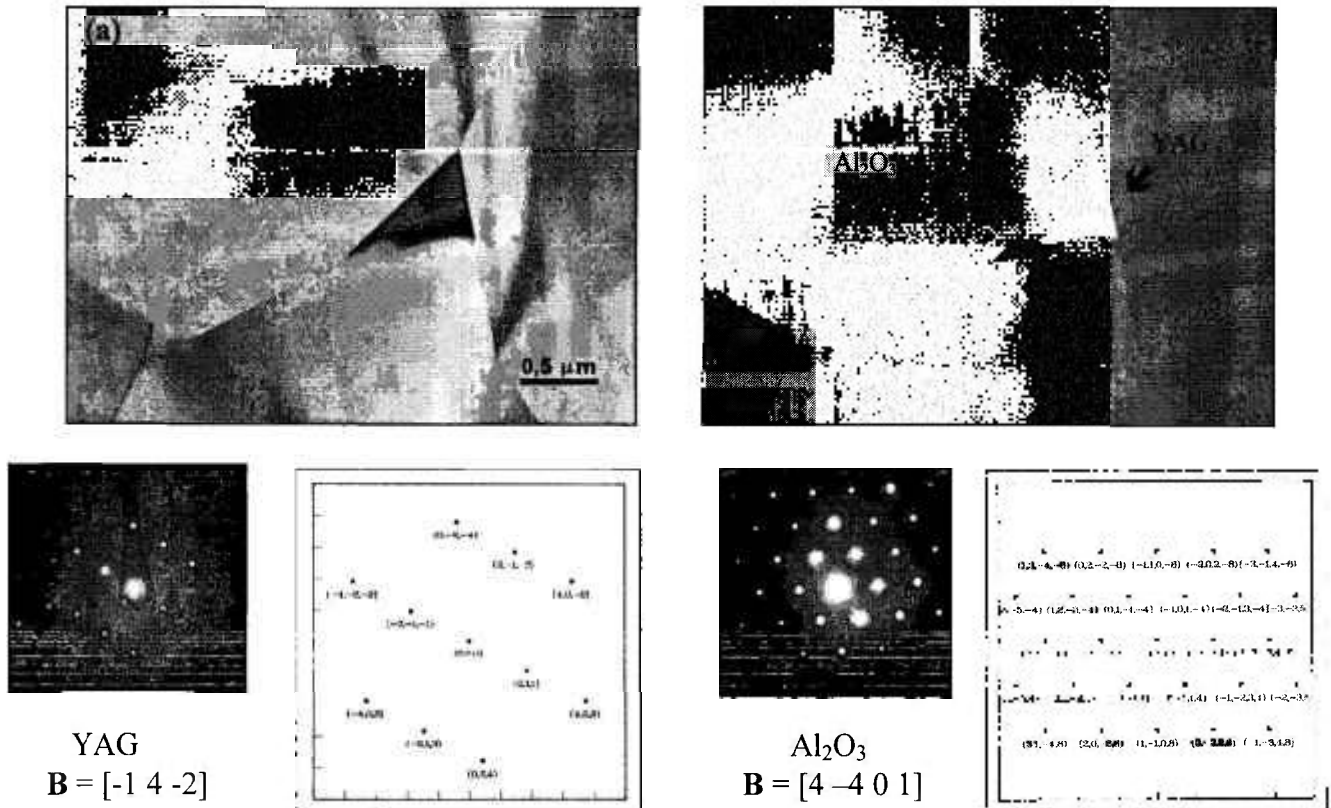


Figura 4.19-(a) campo claro;(b) campo escuro; padrão de difração eletrônico da fase YAG e da Al₂O₃ e indexação por DIFPAT ((Al₂O₃ 3%Y₂O₃)₁₀NbC sinterizada a 1750°C).

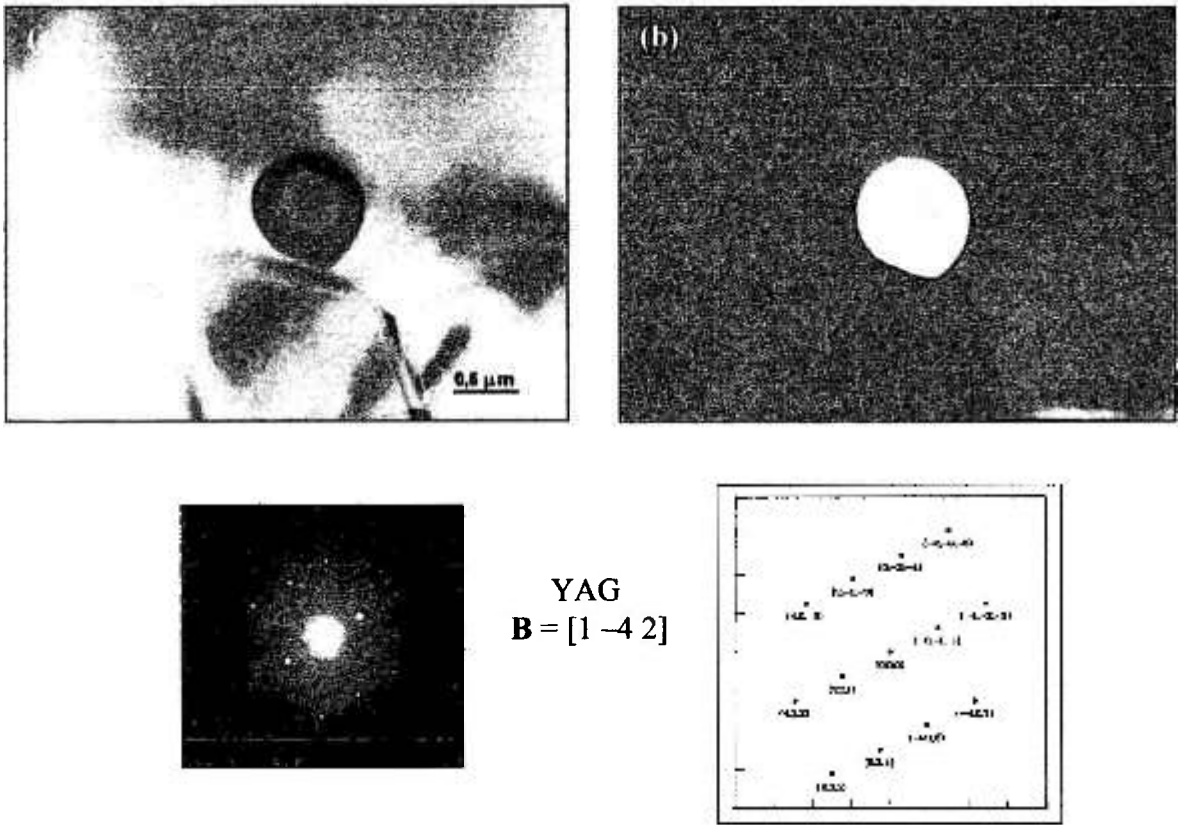


Figura 4.20- Fase YAG localizada no interior do grão de alumina-(Al₂O₃ 3%Y₂O₃)10NbC sinterizada a 1650°C; (a) campo claro; (b) campo escuro; padrão de difração eletrônico e indexação por DIFPAT.

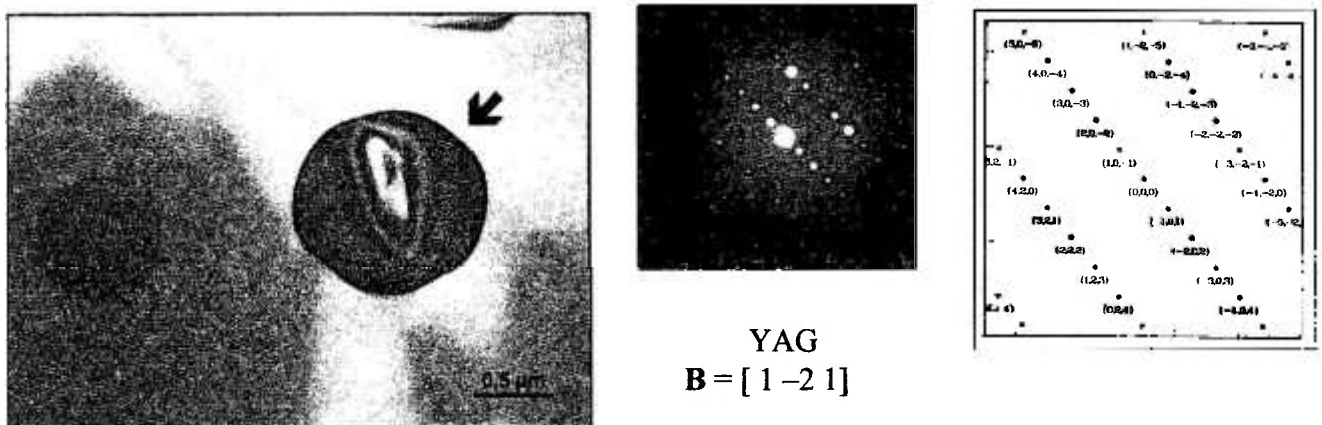


Figura 4.21- Fase YAG localizada no interior do grão de alumina-(Al₂O₃ 3%Y₂O₃)10NbC sinterizada a 1750°C; campo claro; padrão de difração eletrônico e indexação por DIFPAT.

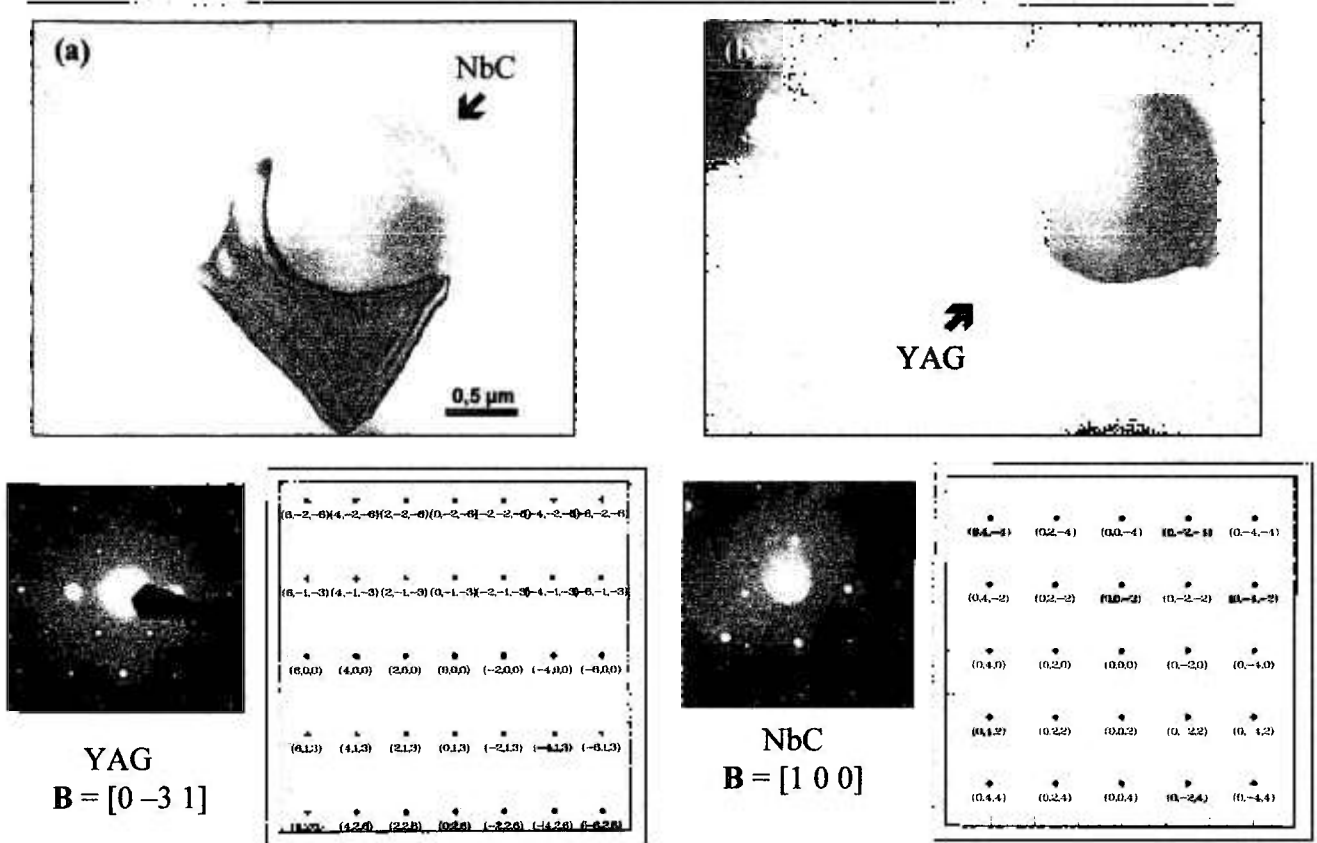


Figura 4.22- Fase YAG envolvendo grão de NbC, $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3)_{10}NbC-1650^\circ C$; (a) campo claro; (b) campo escuro; padrão de difração eletrônico da fase YAG e do NbC e indexação por DIFPAT.

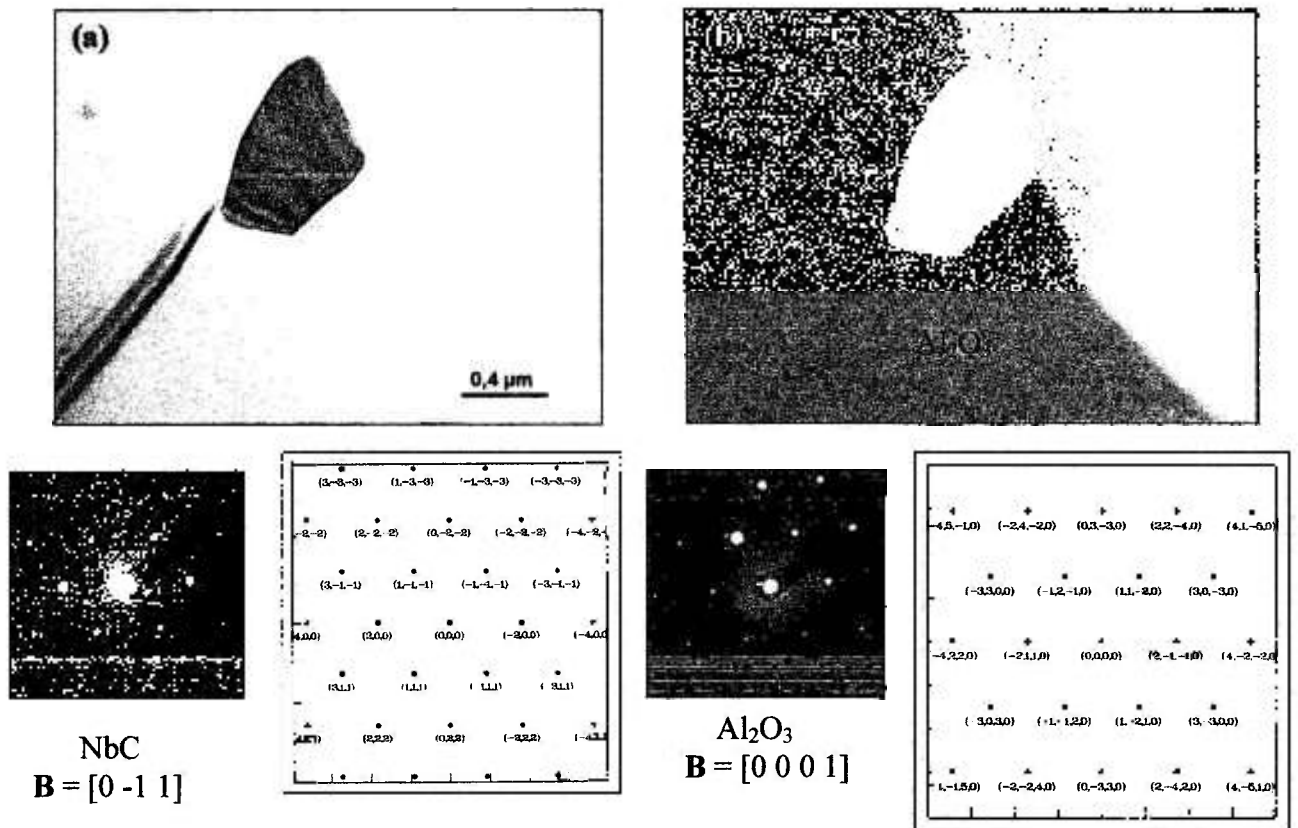


Figura 4.23- Grão de NbC no ponto triplo, $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3)_{10}NbC - 1750^\circ C$. (a) campo claro; (b) campo escuro; padrão de difração eletrônico do NbC e da Al₂O₃ e indexação por DIFPAT.

Mesmo depois de ter sido analisada uma grande quantidade de elementos característicos das amostras por difração eletrônica de área selecionada, indicando a presença Al_2O_3 , NbC e YAG, alguns elementos continuavam ainda indefinidos. Dois exemplos a serem citados são a presença de pequenos grãos arredondados intragranulares de difícil obtenção do padrão de difração e a presença de YAG no contorno de grão. Para auxiliar a identificação dessas fases e para uma melhor análise microestrutural foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na identificação dos elementos químicos presentes nas diferentes fases da microestrutura. Foi utilizada para esta análise a amostra $(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 3\%Y}_2\text{O}_3)\text{10NbC}$ sinterizada a $1750\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips modelo CM 200 de 200 kV.

A Figura 4.24 apresenta micrografias obtidas neste microscópio e o espectro de energia dispersiva correspondente a cada região analisada. Na Figura 4.24 (a) o pequeno grão intragranular, tão comum na microestrutura, apresenta o elemento Nb em sua constituição. Também foi detectado o elemento Cu, que aparece em todos os demais espectros devido ao anel de cobre que sustenta a amostra. Na Figura 4.24 (b), um ponto triplo com baixo ângulo diedro apresenta o elemento Y no espectro de energia, indicando que a fase YAG molhou os contornos desses grãos. Na Figura 4.24 (c), tem-se identificados os elementos químicos de mais duas estruturas e na Figura 4.24 (d) vários grãos foram caracterizados, sendo indicados na micrografia os elementos químicos encontrados além do Al, que é sempre observado, já que a análise engloba sempre parte da matriz.

A última amostra analisada, de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ -40NbC}$ sinterizada a $1750\text{ }^\circ\text{C}$, teve somente as fases Al_2O_3 e NbC identificadas. Para esta amostra foi possível obter o padrão de difração eletrônico para um grão arredondado no interior do grão de alumina. A Figura 4.25 apresenta as micrografias de campo claro e campo escuro da imagem de um grão de NbC internamente ao grão de alumina. Este grão de NbC é suficientemente pequeno para ter sido englobado pela matriz de alumina durante o processo de crescimento de grãos. Outros grãos maiores de NbC foram localizados em pontos triplos da matriz de alumina como apresentado na Figura 4.26.

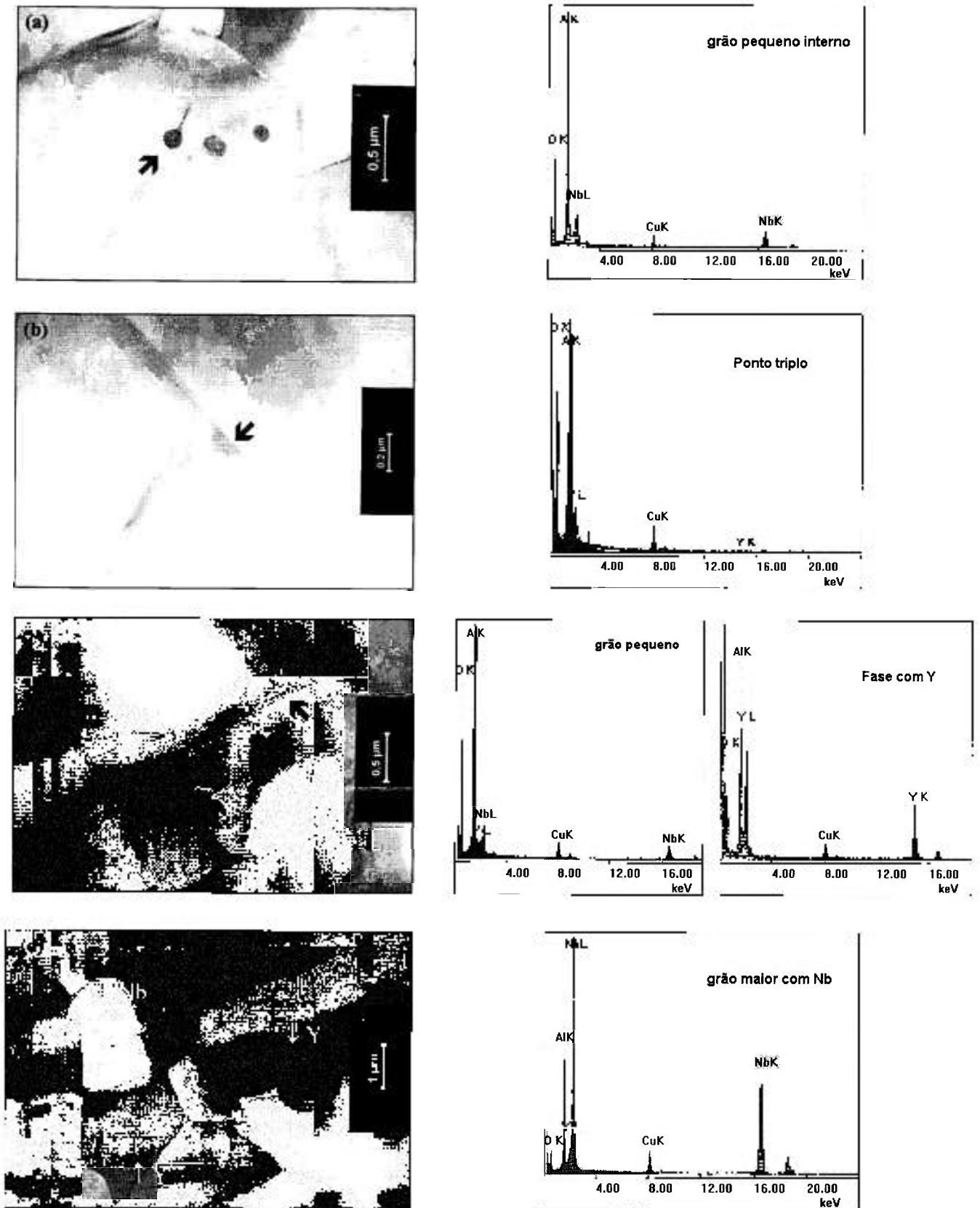


Figura 4.24-Micrografias de MET da amostra $(Al_2O_3\ 3\%Y_2O_3)_{10}NbC$ sinterizada a $1750^\circ C$ e espectros de energia dispersiva das estruturas indicadas nas micrografias.

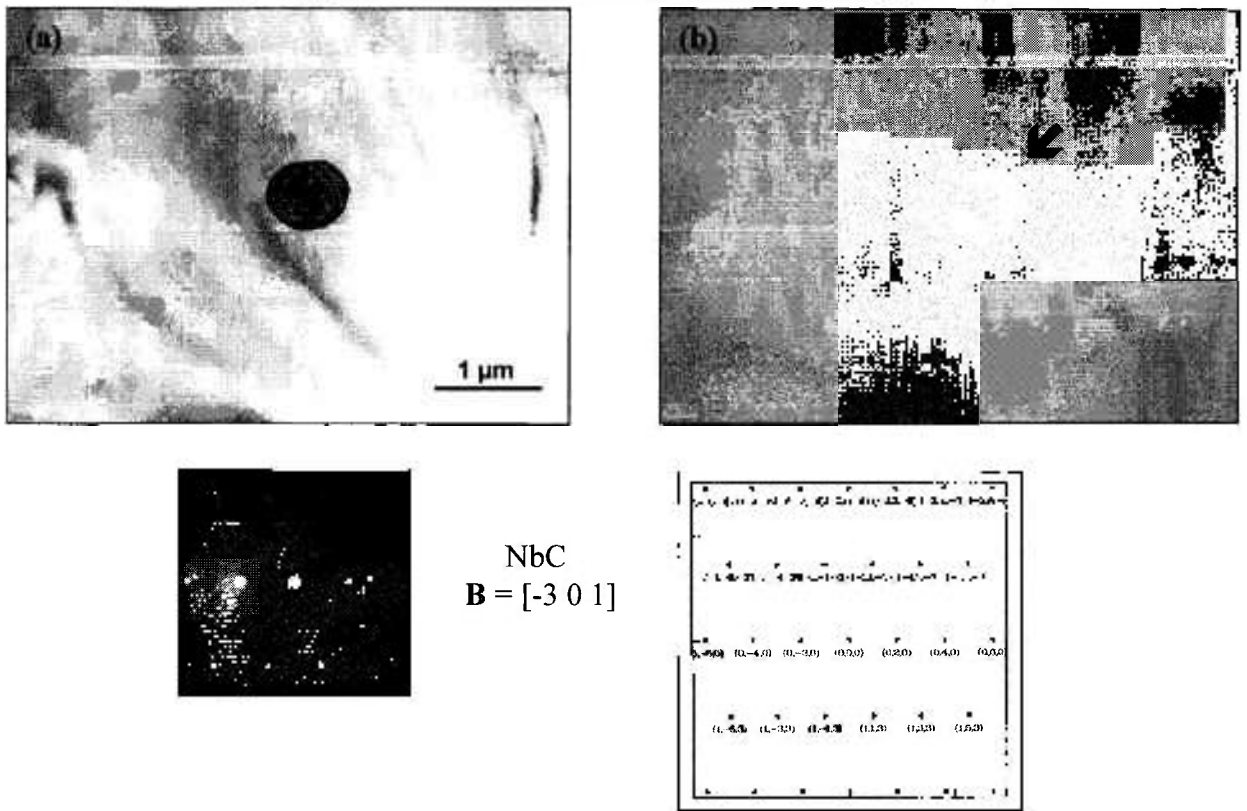


Figura 4.25-Grão de NbC localizado no interior do grão de Al_2O_3 da amostra Al_2O_3 10NbC sinterizada a $1750^\circ C$. (a) campo claro; (b) campo escuro; padrão de difração eletrônico do NbC e indexação por DIFPAT.

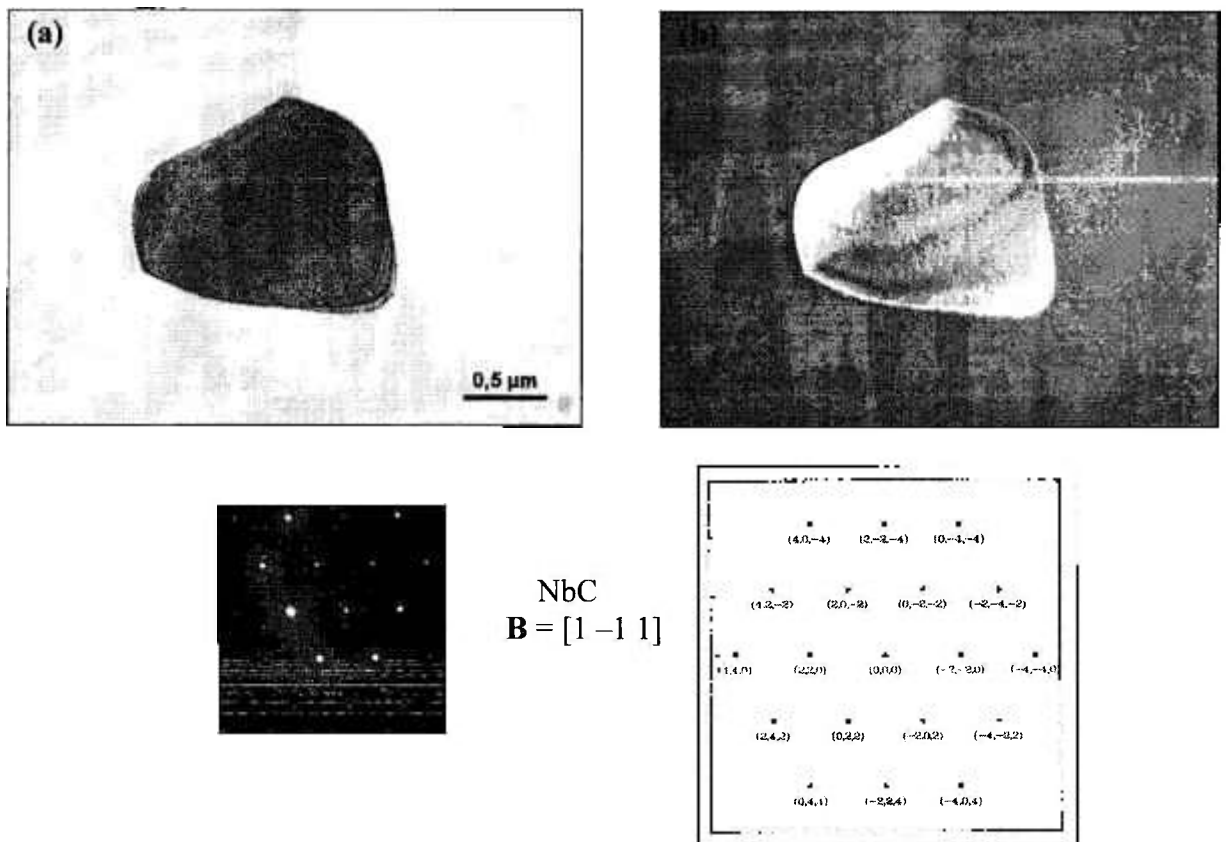


Figura 4.26- Grão de NbC localizado em ponto triplo, amostra Al_2O_3 10NbC sinterizada a $1750^\circ C$. (a) campo claro; (b) campo escuro; padrão de difração eletrônico do NbC e indexação por DIFPAT.

4.5 - Avaliação da Dureza e Tenacidade à Fratura

Dureza

Os valores de dureza Vickers calculados para as amostras $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3)_x NbC$ sinterizadas a $1650\text{ }^\circ C$ com $x = 10, 20$ e 40% em peso, estão plotados em função da carga de impressão aplicada (Figura 4.27). Por este gráfico nota-se que a dureza deste material, independente da concentração de NbC, apresenta um decréscimo com a aumento da carga aplicada até valores de aproximadamente 50N.

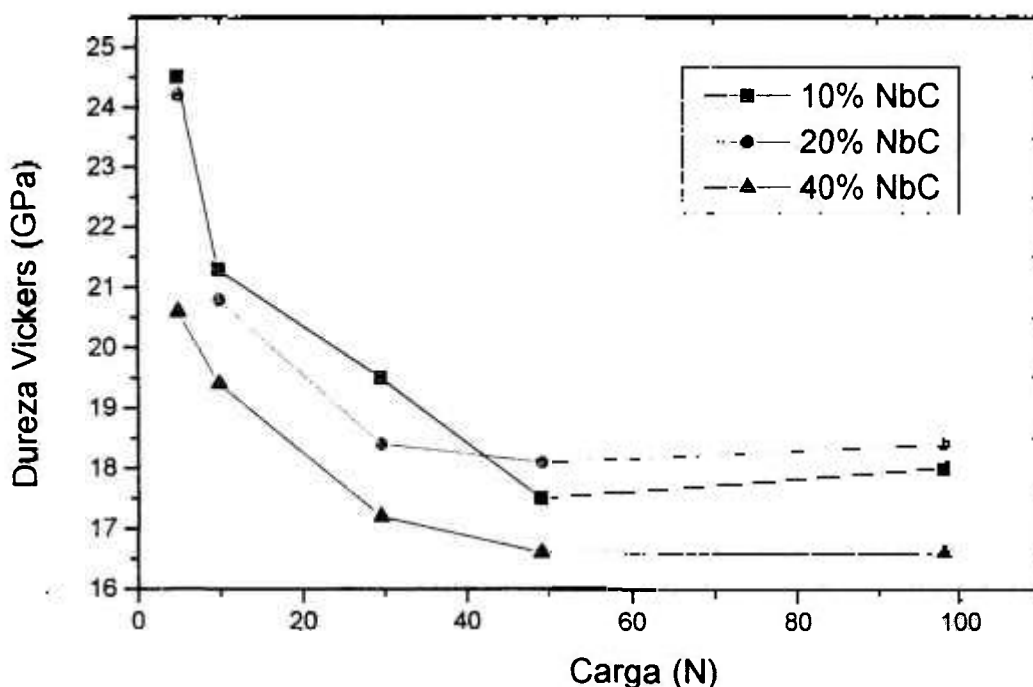


Figura 4.27 - Valores de dureza Vickers de amostras sinterizadas a $1650\text{ }^\circ C/30\text{ min}$ em função da carga de impressão Vickers.

Para a amostra com 20% de NbC por exemplo, a dureza diminui de 24,2 para 18,5 GPa, com o aumento na carga de 4,9 a 29,4 N e permanece constante para valores acima de 50 N. O mesmo comportamento é observado para as demais amostras.

Este estudo prévio foi realizado com o objetivo de se determinar a carga que se encontra fora da região em que a dureza apresenta dependência com a carga, e fosse a mais

adequada para todas as amostras, ou seja, que não danificasse as amostras e apresentasse impressões Vickers com trincas bem definidas nos vértices.

De acordo com Tanigushi e col.⁹⁹ a propagação da trinca apresenta um perfil do tipo Palmqvist nas impressões obtidas com cargas mais baixas, onde a dureza é fortemente dependente da carga de impressão. De modo oposto, onde a dureza apresenta um valor constante, independente da carga, é esperado que a trinca apresente um perfil radial-mediano. No entanto, para confirmar estas teorias são necessárias algumas investigações “in situ” do crescimento da trinca⁹⁸ e observação do formato da trinca resultante da impressão com várias cargas diferentes, na face seccionada da amostra^{97,106}.

Com carga de 49,05 N, a dureza calculada apresenta valores constantes e as dimensões das impressões e das respectivas trincas são maiores que as características microestruturais, podendo ser visualizadas com boa resolução em microscópio óptico com aumento de 200X. Levando estes pontos em consideração, a carga escolhida para determinar a dureza de todas as demais amostras e também para o cálculo de tenacidade à fratura foi a de 49,05N.

Os valores médios de microdureza Vickers, calculados pela equação 3.6, são mostrados na Tabela 4.7 para todas as amostras. Também foram analisadas quanto a dureza e tenacidade à fratura as amostras de Al₂O₃ pura e Al₂O₃ com Y₂O₃ sinterizadas na temperatura de 1650°C.

Tabela 4.7- Dureza Vickers determinada com a carga de 49,05N para as amostras Al₂O₃- xNbC sinterizadas a 1650°C/30 min e 1750 °C/15min .

Al ₂ O ₃ - xNbC (% em massa)	1650 °C (GPa)	1650°C (com Y ₂ O ₃) (GPa)	1750°C (GPa)	1750°C (com Y ₂ O ₃) (GPa)
x=0	15,6 ± 0,7	16,5 ± 0,3	----	----
x=10	17,8 ± 0,4	17,6 ± 0,6	17,2 ± 0,6	16,7 ± 0,8
x=20	17,7 ± 0,6	18,1 ± 0,6	17,5 ± 0,5	18,1 ± 0,7
x=40	16,5 ± 0,7	16,6 ± 0,7	17,0 ± 0,8	17,7 ± 0,9

Pode-se observar através dos valores da tabela, que as amostras com particulado, sinterizadas a 1650 °C, apresentam dureza superior a da Al₂O₃ pura, independente da concentração de NbC. Não se levando em consideração os desvios padrões, as amostras com 20% de NbC apresentaram os maiores valores de dureza, o que também pode ser observado na Figura 4.25 para cargas acima de 50N. Porém a dureza diminui quando se aumenta a concentração de NbC para 40%. Com estes resultados, tem-se que a introdução de NbC

aumenta a dureza em relação à matriz monolítica, porém a medida que a densidade do compósito diminui, como ocorre nas amostras com 40% de NbC, a dureza também diminui.

Tenacidade à Fratura

A avaliação da tenacidade à fratura das amostras densificadas foi realizada conforme descrito no capítulo 3.3.6. O módulo de elasticidade (E) e a razão de Poisson (ν) foram calculados para cada mistura de acordo com a regra das misturas (equação 4.2 e 4.3) e são apresentados na Tabela 4.8.

$$E_p = \sum V_f \cdot E_f \quad (4.2)$$

$$\nu_p = \sum V_f \cdot \nu_f \quad (4.3)$$

onde: E_p e ν_p : módulo de elasticidade e razão de Poisson da pastilha; E_f e ν_f : módulo de elasticidade teórico e razão de Poisson teórico de cada fase; V_f : % em volume de cada fase.

Tabela 4.8- Módulo de elasticidade (E) e razão de Poisson (ν) dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{NbC}$.

Composição	E (GPa)	ν
Al_2O_3	380	0,26
NbC	338	0,19
$\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \text{ NbC}$	377,7	0,256
$\text{Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ NbC}$	375,3	0,252
$\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \text{ NbC}$	369,3	0,242

Os valores médios de tenacidade à fratura, admitindo-se que a trinca apresenta um perfil do tipo radial-mediano, foi calculado de acordo com a equação de Anstis e col.¹⁰⁶ e são apresentados na Tabela 4.9.

As impressões Vickers da amostra (Al_2O_3 3% Y_2O_3)10NbC sinterizada a 1750 °C/15min não apresentaram trincas bem definidas nos vértices o que impossibilitou a determinação da tenacidade à fratura desta amostra. A Figura 4.28 apresenta a imagem por microscopia óptica de impressão Vickers com trincas saindo das arestas e não dos vértices da impressão.

Tabela 4.9- Tenacidade à fratura das amostras Al_2O_3 - $x\text{NbC}$ sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/30$ min e $1750^\circ\text{C}/15$ min. K_{IC} determinado pela equação de Anstis.

Al_2O_3 - $x\text{NbC}$	1650 °C ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1650°C (com Y_2O_3) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1750°C ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1750°C (com Y_2O_3) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
x=0	$2,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	----	----
x=10	$3,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	----
x=20	$3,7 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
x=40	$4,2 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,2$

Observa-se na Tabela 4.10 que o aumento na quantidade de NbC promoveu acréscimo significativo na tenacidade à fratura do compósito. As amostras com 40% de NbC sinterizadas a 1650°C apresentam um acréscimo de 45% a 54% em relação a Al_2O_3 pura e Al_2O_3 mais ítria, respectivamente. Pode-se observar também, que as amostras com ítria apresentam valores inferiores comparados aos das amostras sem aditivo, para as duas temperaturas de sinterização.

Compósitos de Al_2O_3 -TiC sinterizados sem pressão com 26% e 30% de TiC, apresentaram tenacidade à fratura de $4,3 \pm 0,4$ e $4,2 \pm 0,5$ segundo Cutler⁶² e Wook⁶⁵, respectivamente. Estes resultados foram obtidos utilizando a equação de Anstis e a carga de dureza empregada entre 50 a 100N. Desta forma os resultados de tenacidade a fratura obtidos para o compósito Al_2O_3 - 40NbC apresentam valores comparáveis aos da literatura para materiais largamente aplicados em ferramentas cerâmicas de corte.

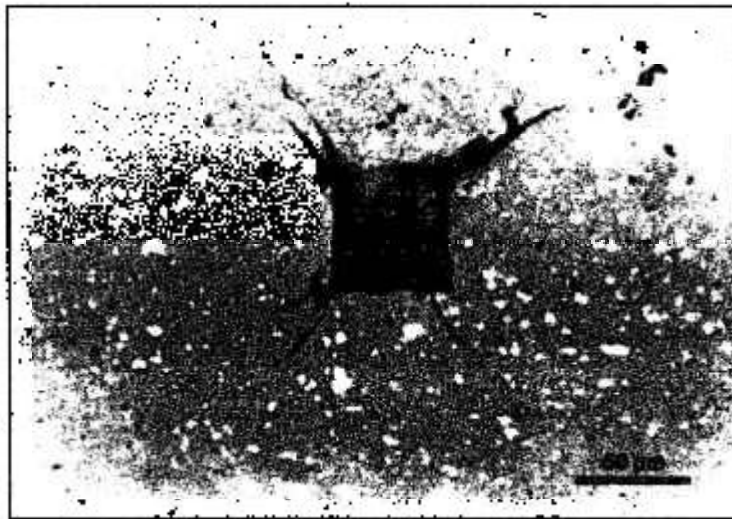


Figura 4.28 – Micrografia óptica de impressão Vickers na amostra $(\text{Al}_2\text{O}_3$ 3% Y_2O_3)10NbC sinterizada a 1750°C , apresentando pouca definição na extensão das trincas.

A tenacidade à fratura também foi calculada pela equação universal¹⁰⁶. Os valores médios de K_{IC} calculados por esta equação são apresentados na Tabela 4.10.

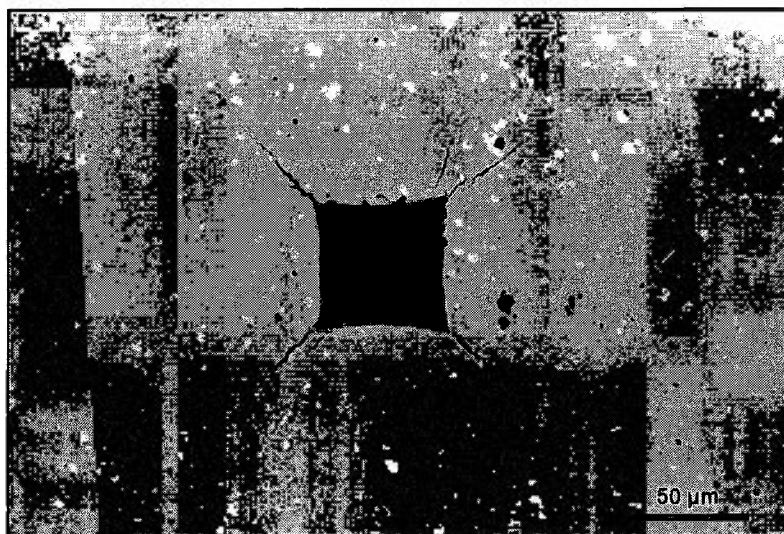
Tabela 4.10- Tenacidade à fratura das amostras Al_2O_3-xNbC sinterizadas a 1650°C/30 min e 1750 °C/15min. K_{IC} determinado e pela equação universal.

Al_2O_3-xNbC	1650 °C (MPa.m ^{1/2})	1650°C (com Y_2O_3) (MPa.m ^{1/2})	1750°C (MPa.m ^{1/2})	1750°C (com Y_2O_3) (MPa.m ^{1/2})
x=0	3,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	----	----
x=10	4,1 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,9 ± 0,1	----
x=20	4,3 ± 0,3	3,7 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,7 ± 0,1
x=40	4,4 ± 0,4	4,2 ± 0,2	4,5 ± 0,4	4,0 ± 0,3

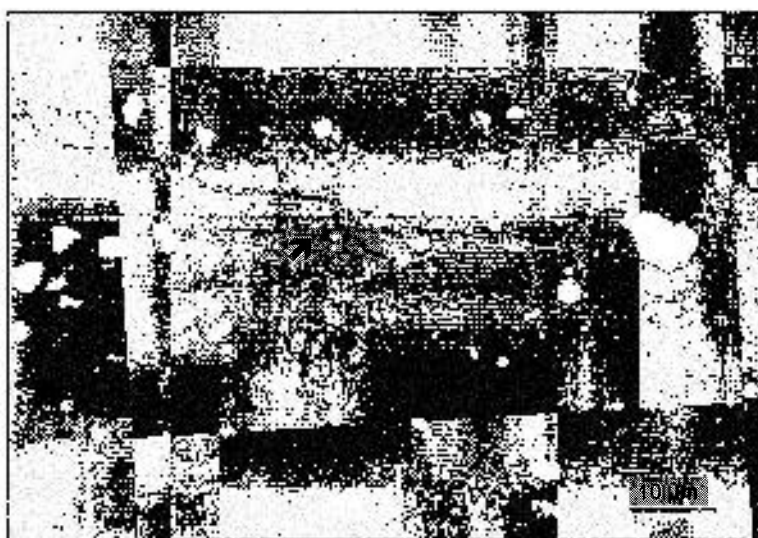
Observa-se na Tabela 4.10 que os valores de K_{IC} de todas as amostras apresentam um acréscimo em relação aos valores da tabela anterior. As amostras com 40% de NbC foram as que apresentam o menor acréscimo, em torno de 5%. Esta diferença nos resultados em função da equação aplicada, pode ser um indicativo de que a carga utilizada não foi suficiente para gerar predominantemente trincas do tipo radial- mediana.

O aumento de K_{IC} em função do aumento da concentração de NbC, independente da temperatura de sinterização e da presença de ítria, também é observado utilizando-se a equação universal. Utilizando esta equação o aumento obtido na tenacidade, com a introdução de 40% em peso de NbC, está em torno de 20% em relação a alumina sem particulado.

As análises, tanto por MO como por MEV, das trincas das impressões mostram que a tenacificação destes compósitos deve ter ocorrido preferencialmente pelos mecanismos de deflexão e ramificação das trincas. A Figura 4.29 apresenta imagens de MO com exemplos de deflexão e início de ramificação da trinca. A Figura 4.30 apresenta imagens de MEV das impressões Vickers e trincas características para cada concentração de NbC adicionado à alumina. A trinca se propaga na matriz de Al_2O_3 e encontrando partículas de NbC (mais claras nas fotos obtidas a partir de elétrons retroespalhados) muda sua direção de propagação, contornando o grão e aumentando, dessa forma, o percurso da trinca.

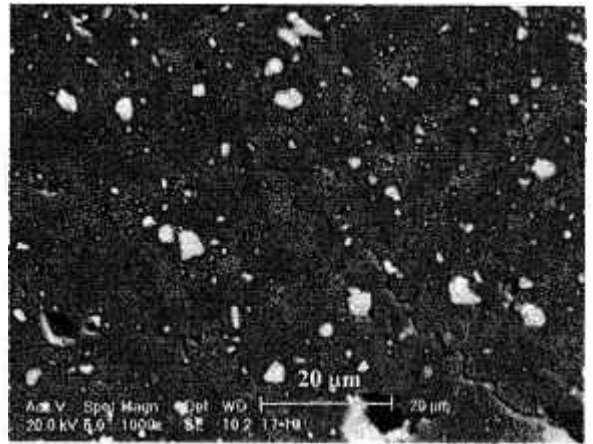
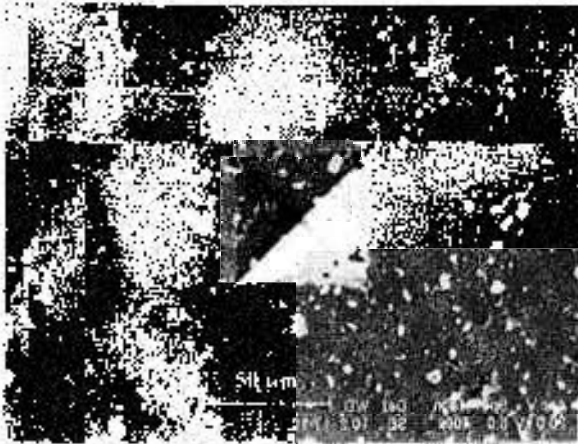


(a)

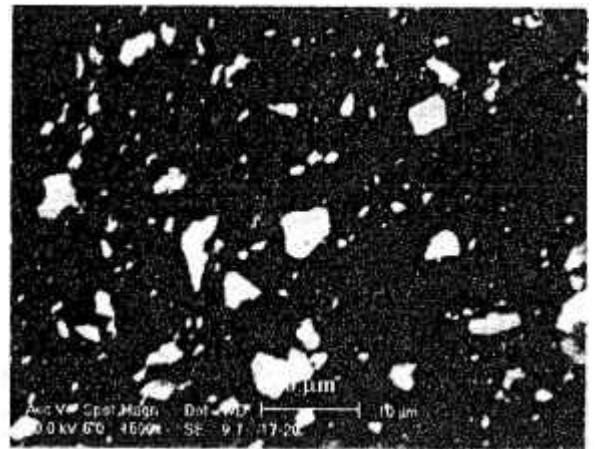
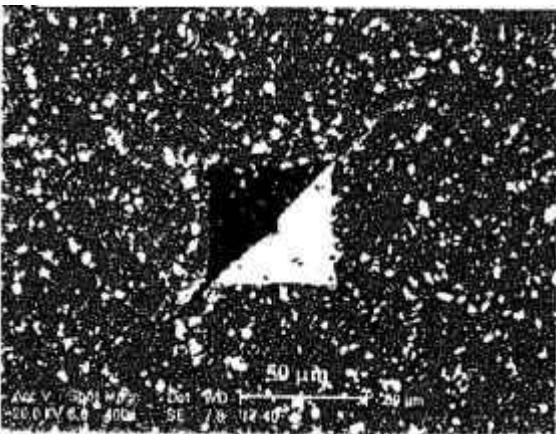


(b)

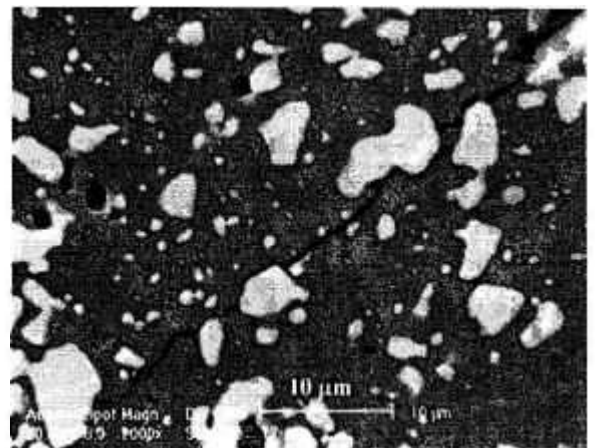
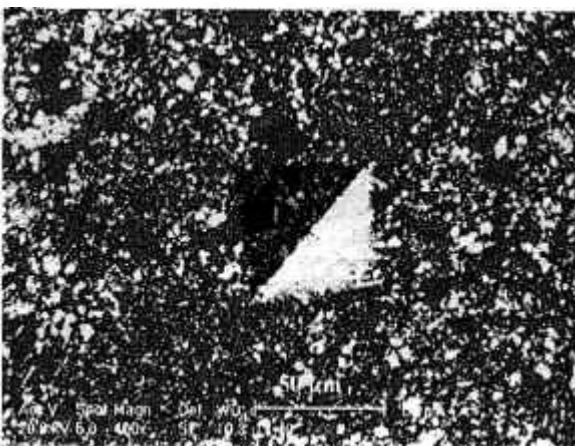
Figura 4.29 – Micrografia óptica da amostra $(\text{Al}_2\text{O}_3\ 3\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{10}\text{NbC}$ sinterizada a $1650\ ^\circ\text{C}$;
(a) impressão Vickers com trincas; (b) extensão da trinca apresentando deflexão e ramificação da trinca.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.30- Micrografias de MEV de impressões Vickers e trincas características das amostras sinterizadas a 1750 °C.

(a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NbC}$; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{NbC}$; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{NbC}$.

5- CONCLUSÕES

O compósito Al_2O_3 - NbC, processado e caracterizado neste trabalho, apresenta características interessantes que o tornam apropriado à aplicação como cerâmica estrutural. Dentre estas características destaca-se a alta densificação ($> 95 \% \text{Dt}$) obtida por meio da sinterização sem pressão em temperaturas relativamente baixas ($1650 \text{ }^\circ\text{C}$) e valores de tenacidade à fratura similares àqueles apresentados por ferramentas de corte à base de Al_2O_3 -TiC.

O sistema Al_2O_3 -NbC apresentou-se bastante estável nas condições utilizadas de processamento, não sendo detectada nenhuma fase cristalina formada pela reação entre a matriz e o particulado, oxidação ou decomposição destes, tanto pela técnica de difração de raios X como pela técnica de difração eletrônica de área selecionada. A baixa porcentagem de perda de massa durante a sinterização, que ficou em torno de $1,5 \%$ nas amostras com maior perda, também indica que pouca reação pode ter ocorrido com formação de fases gasosas.

A introdução de NbC na matriz de Al_2O_3 e a variação de sua concentração, em até 40% em peso, afetam a cinética de sinterização, a microestrutura final e modifica as propriedades mecânicas. Com a caracterização dos compósitos foram constatados os seguintes pontos em relação ao NbC:

1. A presença de NbC desloca a curva de "retração linear versus temperatura" para valores de temperatura mais elevados e quanto maior a concentração de NbC mais deslocada fica a curva, indicando que a presença do particulado rígido e inerte retarda os estágios de sinterização.
2. Aumentando-se a concentração de NbC a densidade relativa dos compósitos tendem a diminuir, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras sinterizadas a $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. O tamanho de grão da matriz de alumina diminui em função do aumento da concentração de NbC, sendo este efeito mais evidenciado nas amostras sinterizadas a $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ com adição de ítria.

4. Pela observação em MEV e MET, grãos de NbC foram observados e identificados nas regiões intragranular, apresentando pequeno tamanho de grão ($\approx 0,5\mu\text{m}$), e intergranular nos contornos e pontos triplos.
5. A introdução de NbC conferiu maior dureza ao material em relação à matriz monolítica e as amostras com 20% de NbC são as que apresentaram os melhores resultados. O aumento da concentração de NbC promoveu um acréscimo na tenacidade à fratura calculada por duas equações diferentes, apresentando valores comparáveis aos do compósito Al_2O_3 - TiC.

A presença de ítria também proporcionou alterações na cinética de sinterização, na microestrutura final e nas propriedades mecânicas em relação aos compósitos de mesma composição sem o aditivo. Foram observados os seguintes aspectos devido a presença da ítria:

1. A ítria inibe o início da sinterização do compósito, que ocorre em temperaturas em torno de $100\text{ }^\circ\text{C}$ mais elevada do que para as amostras sem ítria. Quando as amostras apresentam em torno de 90% da Dt, ocorre um pequeno aumento na taxa de retração linear, dando origem a um pico anômalo na curva de "taxa de retração versus temperatura". Tem-se, portanto, que a presença de ítria modifica a cinética de sinterização atuando nos mecanismos de sinterização da alumina.
2. A fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) foi identificada por difração de raios X em todas as amostras, não sendo identificado nenhum pico relativo ao Y_2O_3 , indicando que toda a ítria reagiu com a alumina para formar a fase YAG. Por espectroscopia de energia dispersiva e por difração eletrônica de área selecionada, esta fase foi localizada nos pontos triplos estendendo-se aos contornos de grão e também intergranularmente na alumina.
3. As amostras com ítria apresentaram valores de tenacidade à fratura inferiores aos das amostras sem o aditivo; mesmo no caso das amostras sinterizadas a $1750\text{ }^\circ\text{C}$ que apresentaram as maiores densidades, o que poderia proporcionar uma maior tenacidade, os valores de K_{IC} determinados foram menores.

Como conclusão dos efeitos da introdução de particulado de NbC e de Y_2O_3 na cinética de sinterização da alumina, tem-se que estes dois materiais atuam de modos bem diferenciados. Enquanto o NbC atua de forma mais estrutural, impondo barreiras físicas na redução volumétrica da matriz, a ítria atua nos fenômenos de superfície das partículas de alumina modificando os mecanismos de sinterização.

A viabilidade do processamento convencional para a obtenção do compósito Al_2O_3 -NbC e a apresentação de boas propriedades mecânicas são as principais conclusões deste trabalho e também a motivação para se dar continuidade no estudo deste compósito. Investigações no processamento, como sinterização sob pressão, uniaxial ou isostática e introdução de outros aditivos, podem ser implementadas. A análise do comportamento deste compósito à resistência ao desgaste e à oxidação também se mostram como bons temas a serem desenvolvidos, propiciando uma melhor caracterização dos compostos Al_2O_3 - NbC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- WARREN, R. **Ceramic-Matrix Composites**. Chapman and Hall, Inc. - N. York, 1992.
- 2- BALDONI, J.G.; BULJAN, S.T. Ceramic for Machining, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.67, n.2, p.381-387, 1988.
- 3- CHAKLADER, A. C.D. Advanced Structural Ceramics: problems and prospects. **Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications**. Montreal, Canda:CIM, p3-5, 1995.
- 4- BURDEN, S.J.; HONG,J.;RUE,J.W. Comparison of hot-isostatically-pressed and uniaxially hot-pressed Alumina-Titanium Carbide cutting tools, **Am Ceram. Soc. Bull.**, v.67, n.2, p.1003-1005, 1988.
- 5- KOMANDURI, R.; SAMANTA, S.K. Ceramics, **Metals Handbook**. ASM International, v.16, p.98-103, 1989.
- 6- WARI, R.P.; ILSCHNER, B. Fracture behaviour of composites based on Al₂O₃-TiC, **J. Mater. Sci.**, v.15, p.875-885, 1980.
- 7- FURUKAWA, M. Alumina Ceramic Tools, **Am. Ceram. Soc. Bull.** V.62, n.12 , p.1384-86, 1983.
- 8- LEE, M.; BORON, M.P. Rapid Rate Sintering of Al₂O₃-TiC Composites for Cutting-Tools Applications. **Adv. Ceram. Mater.**, V.3, n.1, p.38-44, 1988.
- 9- SANTHANAM, A. T.; TIERNEY, P. Cemented Carbides. **Metals Handbook**, ASM International, v.16, p.71-89, 1989.
- 10- LYAKISHEV, N. P.; TULIN, N. A.; PLINER, YU. L. **Niobium in Steels and Alloys**. CBMM, São Paulo, 1984.
- 11- PIPPEL, E.; WOLTERS DORF, J. Electron Microscopy of TiC containing Alumina Ceramics, **Phys.stat.sol.** (a) v.116, p.165, 1989.
- 12- WHITNEY, E. D.; VAIDYANATHAW, P.N. Microstructural Engineering of Ceramic Cutting Tools. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v.67, n.6, p. 1010-1014, 1988.
- 13- KOYAMA, T.; UCHIDA, S.; NISHIYAMA, A. Effect of microstructure on Mechanical Properties and Cutting Perfomance of Al₂O₃-Ti (C, N) Ceramics. **J. Ceram. Soc. Japan**, v.100, n.4, p.520-524, 1992.
- 14-PHILLIPS, D.C., **Fabrication of Composites**. eds Kelly, A. and Mileiko, S.T., Elsevier, Amsterdam, 1983.
- 15-DAVIS, L. W.; BRADSTREET, S.W. **Metal and Ceramic Matrix Composites**, Calmers, Boston 1970.
- 16-THUMMLER, F. Engineering Ceramics, **J.Eur. Ceram. Soc.**, v.6, p.139-151, 1990.

- 17-CHUANZHEN, H.; XING, Ai; ZHAOGIAN, Li. Cutting Performance of Advanced Ceramic Tools. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 76, p. 83-85, 1997.
- 18- NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics- Ceramic Nanocomposites **J. Ceramic. Soc. Jpn.** v. 99, n.10 p. 974-976, 1991.
- 19- XU, Y.; NAKAHIRA, A.; NIIHARA, K. Characteristics of Al₂O₃-SiC Nanocomposite Prepared by Sol-Gel Processing. **J. Ceram. Soc. Jpn.** v. 102, n.3, p.312-315, 1994.
- 20- SIGH, M.; WIEDEMEIER, H., Thermomechanical modelling of interfacial reactions in intermetallic and ceramic matrix composites: *Interfacial Phenomena in Composite Materials*, Butterworths, London, 1989.
- 21- MUNIR, Z.A. Synthesis of high temperature by self-propagating combustion methods. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v.67, p. 342-349, 1988.
- 22- MUKERJI, J.; BISWAS, S. K. Synthesis, Properties and Oxidation of alumina- titanium nitride composites. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 73, p. 142-145, 1990.
- 23- RABIN, H. R.; KORTH, G. E.; WILLIAMSON, R. L. Fabrication of titanium carbide- alumina composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation. **J. Am. Ceram. Soc.** v.73, p. 2156-2157, 1990.
- 24- CUTLER, R.A.; RIGTRUP, K.M. Synthesis, Sintering, Microstructure, and Mechanical Properties of Ceramics Made by Exothermic Reactions. **J.Am. Ceram. Soc.** v.75, n.1, p.36-43, 1992.
- 25- KWON, S. T.; KIM, D. Y.; KANG, T. K.; YOON, D. N. Effect of Sintering Temperature on the Densification of Al₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.** v.70, n.4, p. 69-70, 1987.
- 26- KARPMAN, M.; CLARK, J., Economics of whisker-reinforced ceramics, **Composites.** v. 18, p. 121-124, 1987.
- 27- CAMPBELL, C. X.; EL-RAHAIBY, S.K. **Databook of Mechanical and Thermophysical Properties of Particulate-Reinforced Ceramic Matrix Composites**, The America Ceramic Society, p. 3-7, 1995.
- 28- LIN, V.T.; OWNBY, P.D., Densification and Fracture Toughness Enhancement of Pressureless Sintered Aluminium Oxide-Titanium Diboride Composites, **Ceram. Eng. Sci. Proc.** v. 13 (7-8): p. 132-9, 1992.
- 29- HUBNER, E.D. **Alumina: Processing, Properties and Applications**. MRE-Materials Research Engineering, Edited by b. Ilschner and N.J. grant, 1984.
- 30- SCHNEIDER Jr., S. J. **Ceramic and Glasses**. Engineered Materials Handbook. v. 4, USA; ASM International, 1991.
- 31- WEIDMANN, G.; LEWIS, P.; REID, N. **Materials in Action Series:Structural Materials**. United Kingdon, The Open University, p-430, 1990.
- 32- CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite**. Chapman & Hall, United Kingdon, 1993.
- 33- SANTOS, P.S. **Tecnologia das Argilas**. Vol 2, São Paulo, Edgard Blucher, p461, 1975.

- 34- RHODES, W. H.; NATANSOHN, S. Powder for advanced structural ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 68, p. 1804-1812, 1989.
- 35- GITZEN, W. H. **Alumina as a Ceramic Material**. The American Ceramic Society, Inc, Columbus, Ohio, 1970.
- 36- COBLE, R. L. Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and final stage. Diffusion Models. **J Appl. Phys**, 32, 793-799, 1961.
- 37- JOHNSON, W.C.; COBLE, R. L. A test of the second-phase and impurity segregation models for MgO- enhanced densification of sintered alumina. **J. Amer. Ceram. Soc.** v. 61, n.3-4, p. 110-14, 1978.
- 38- BENNISON, S. J.; HARMER, M.P. Effect of Magnesia Solute on Surface Diffusion in sapphire and the Role of Magnesia in the Sintering Alumina. **J. Amer. Ceram. Soc.** 73, 833-887, 1990.
- 39- CHANG, Y.M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley & Sons. USA, 1997.
- 40- ACCHAR, W., **Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia**. Rio de Janeiro: 1985. Dissertação (Mestrado)- Instituto Militar de Engenharia.
- 41- DELAYNAY, D.; HUNTZ, A.M., LACOMBE, P. The influence of Yttrium on the Sintering of Al_2O_3 . **J. Less-Common. Met.**, v.70, p.115-117, 1980.
- 42- CHAE, K.W.; YEON, D. Effect of Y_2O_3 Additios on the Densification of an Al_2O_3 -TiC composite. **J. Am. Ceram. Soc.** V.76, n.7, p.1857-60, 1993.
- 43- SATO, E.; CARRY, C. Ytria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained α - Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.78, n.8, p.2156-60, 1998.
- 44- FANG, J.; THOMPSON, A. M.; HARMER, M. P.; CHAN, H. M. Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behaviour of Ultrahigh-Purity Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, n. 8. P. 2005-2012, 1997.
- 45- THOMPSON, A.M.; SONI, K.K.; CHAN, H. M.; HARMER, M.P.; WILLIAMS, D.B.; CHABALA, J. M.; LEVI-SETTI, R. Dopant Distributions in Rare-Earth-Doped Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, n. 2, p. 373-376, 1997.
- 46- CHO, J.; HARMER, M. P.; CHAN, M. H.; RICKMAN, J. M.; THOMPSON A. M. Effect of Yttrium and Lanthanum on the Tensile Creep Behaviour of Aluminum Oxide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 4, p. 1013-1017, 1997.
- 47- ROBERTSON, A. G.; WILKINSON, D.S.; CACERES, C.H. Creep-Creep Fracture in Hot-Pressed Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n.5, p.915-921, 1991.
- 48- CHAE, K.W.; YEON, D. "Sintering of Al_2O_3 -TiC Composite in the Presence of Liquid Phase", **J. Am. Ceram. Soc.** v. 78, n.1, p.257-59, 1995.
- 49- LEVIN, E.M.; ROBBINS, C. R.; Mc MURDIC, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. Edited by M. K. Reser. American Ceramic Society, Columbus, O. H., Fig 311, 1969.

- 50- CAWLEY, J. D.; HALLORAN, J. H. Dopant Distribution in Nominally Yttrium-Doped Sapphire. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 8, c-195-c196, 1986.
- 51- COCKAYNE, B. The Uses and Enigmas of The Al_2O_3 - Y_2O_3 Phase System. . **Less-Common. Met.**, v. 114, p. 199-206, 1985.
- 52-TOWATA, A.; HWANG, H. J.; YASUOKA, M.; SANDO, M. Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 81, n. 9, p. 2469-72, 1998.
- 53- McCUNE, R. C.; DONLON, W.T.; KU, C.R. Yttrium Segregation and YAG Precipitation at Surfaces of Yttrium-Doped α - Al_2O_3 . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 8, C196-C199, 1985.
- 54- GRUFFEL, P.; CARRY, C. Effect of Grain Size on Yttrium Grain Boundary Segregation in Fine-Grained Alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.11, p. 189-99, 1993.
- 55- CAHN R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J., **Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment**. Vol. 11-Structure and Properties of Ceramics. VCH, New York, 1994.
- 56- KOSOLAPOVA ,T. Ya. **Carbides properties , production, and applications**. Plenun Press. New Youk- London- 1971.
- 57- NECKEL, A., **The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides**, Proc. NATO Adv. res. Workshop, Manchester, 1990.
- 58- WILLIAMS, W. S.,The Thermal conductivity of mettalic ceramics. **Jom-J. Min. Met. Mat. Soc.**, v. 50, n.6, p.62-66,1998.
- 59- STORMS, D. E. **The Refractory Carbides**, Academic Press, USA. 1967.
- 60- CHASE, M. W. **National Standard Reference Data System**. Americam Ceramic Society. USA. Fig 8944, 1994.
- 61- SARIN, V.K. Cement carbide cutting tools, **Advances in Powder Technology**, ASM Materials p.253-288, 1982.
- 62- CUTLER, R. A.; HANFORD, A. C. Pressureless-sintered Al_2O_3 -TiC Composites, **Mater. Sci. and Engin.** A 105/106, p. 183-192, 1988.
- 63- FURUKAWA, M.; NAKANO, O.; TAKASHIMA, Y. Fracture Toughness of Al_2O_3 -TiC Ceramics. **Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.**, march, p. 37-40, 1988.
- 64- RUFF, A. W.; SHIN, H.; EVANS, C.J. Damage Processes in Ceramics resulting from diamond tool indentation and scratching in various enviroments. **Wear**, v.181-182, p-551-562, 1995.
- 65- WOOK, Y.K.; GUNN, J.L. Pressureless Sintering of Alumina titanium Carbide Composites, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 72, n.8, p.1333-37, 1989.
- 66- CUTLER, R. A.; HURFORD, A. C.; VIRKAR, A.V. Pressureless-Sintered Al_2O_3 -TiC Composites. **Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.**, june, p. 114-120, 1989.
- 67- ISHIGAKI, T.; SATO, K.; MORIYOSHI, Y. Pressureless Sintering of TiC- Al_2O_3 composites **J. Mater. Sci. Lett.**, v.8, p.678-680, 1989.

- 68- KLUG, F.J.; PASCO, W. D.; BOROM, M. P. Microstructure Development of Aluminum Oxide: Graphite Mixture During Carbothermic Reduction. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 65, n. 12, p. 619-624, 1982.
- 69- KRELL, A.; BLANK, P. TiC-strengthened Al₂O₃ by powder tailoring and doping procedures. **Mater. Sci. Eng.** v. A161, n.2, p.295-301, 1993.
- 70- BOROM, M. P.; LEE, M. Effect of Heating Rate on Densification of Alumina-Titanium Carbide Composites, **Ceram. Mater.**, v.1, n.4, p. 335-340, 1986.
- 71- REED, J.S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, Inc.- N.York, p.(449-460), 1988.
- 72- KINGERY, W.D.; BOVEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**, Cambridge, Massachusetts, John Wiley & Sons, 2nd Edition, p-1032, 1976.
- 73- KELLET, B.J.; LANGE, F.F. Thermodynamics of densification: 1, sintering of simple particle arrays, equilibrium configuration, pore stability and shrinkage. **J Am. Ceram. Soc.** v. 72, p. 725-734, 1989.
- 74- HSUEH, C.H.; EVANS, A.G.; COLBLE, R.L., Microestrutural development during final/intermediate stage sintering, I. pore/grain boundary separation, **Acta Metall.** v. 30, p. 1269-1280, 1982.
- 75- SPEARS, A.M.; EVANS, A.G., Microestrutural development during final/intermediate stage sintering, II. Grain and pore coarsening, **Acta Metall.** v. 30, p. 1281-1290, 1982.
- 76- FRENCH, J.D.; HARMER, M.P.; CHAN, H.M.; MILLER, G.A., Coarsening resistant dual phase interpenetrating microstructures, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 73, p. 2508-2510, 1990.
- 77- RICHESON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**. Ed. Marcel Dekker, New York, NY, 1990.
- 78- CERRI, J. A. **Efeito do CoO e MnO₂ na sinterização do SnO₂**. São Carlos. 1997. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de S. Carlos.
- 79- EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.2, p.187-206, 1990.
- 80- BECHER, P. F. Microstructural design of toughened ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.74, n.2, p.255-269, 1991.
- 81- LUTZ, H. E.; CLAUSSEN, N. Duplex Ceramics: I. stress calculations, Fabrication and Microstructure. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.7, p.209-218, 1991.
- 82- ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics**. Florida, USA: CRC, 1991.
- 83- GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flaws in solids. **Philos. Trans. R. Soc. Lond.**, p.163-198, 1920.
- 84- RICE, R. W. Ceramic Matrix Composite Toughening Mechanisms: An Update. **Ceram. Eng. Sci. Proc.** v. 6, n. 78, p. 587-607, 1985.

- 85- FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection process, part I and part II. **Acta Metall.** v.31, p. 564-584. 1983.
- 86- TAYA, M. HAYSHI; S. KOBAYASHI, A. S.; YOON, H.S. Toughening of a particulate reinforced ceramic matrix composite by thermal residual stress. **J. Am Ceram. Soc.**, v. 73, p.1382-1391, 1990.
- 87- GOGOTSI, Yo G., Particulate Silicon nitride- based composites. **J. Mater. Sci.**, v. 29, p. 2541-2556, 1994.
- 88- JANNEY, M. A. Microstructure Development and Mechanical Properties of SiC and SiC-TiC Composites. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 65, p. 357-362, 1986.
- 89- ZHAO, J.; STEARNS, L.C.; HARMER, M.P.; CHAN, H.M.; MILLER, G.A.; COOK, R.E. Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide "Nanocomposites". **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.2, p. 503-510, 1993.
- 90- STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics** Magnesium Elektron Ltda. 2.ed., 1986.
- 91- WANG, J.; STEVENS, R. Toughening Mechanisms in Duplex Alumina- Zirconia Ceramics. **J. Mater. Sci.**, n. 23, p. 804-808, 1988.
- 92- EVANS, A. G.; CANNON, R. M. Toughening of Brittle solids by Martensitic Transformations. **Acta Metall.**, v.34, n. 5, p. 761-800, 1986.
- 93- RUHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, A.H. Transformation and Microcrack toughening as complementary processes in ZrO₂- toughened Al₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.69, n.3, p. 195-197, 1986.
- 94- HEUER, A. H.; LANGE, F. F.; SWAIN, M.V.; EVANS, A.G. Transformation toughening: an overview. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 3, p. i-iv, 1986.
- 95- McCOLM, I. J. **Ceramic Hardness**, Plenum Press, New York, 1990
- 96- BERRICHE, R.; HOLT, T. Effect of Load on the Hardness of Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.6, p.1602-604, 1993.
- 97- Li, Z.; GHOSH, A.; KOBAYASHI, A.; BRADT, R. Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in Palmqvist crack regime. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n. 6, p.904-911, 1989.
- 98- COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.78, n.4, p. 787-817, 1990.
- 99- TANIGUCHI, T.; AHAISHI, M.; YAMAOKA, S. Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method. **J. Am. Ceram. Soc.** v.79, n.2, p.49, 1996.
- 100- AWAJI, H., SAKAIDA, Y. V. Notch Technique for single-edge notched beam and chevron notch methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.11, p. 3522-3523, 1990.
- 101- LEMAITRE, P., PILLER, R. Comparison of the Fracture Toughness of Alumina measured by three different methods. **J. Mater. Sci. Lett.**, n. 7, p. 772-774, 1988.

- 102- NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack- to - indent ratios. **J. Mater. Sci. Lett.**, n.1, p. 13-16, 1982.
- 103- PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test. Part I: Review of literature and formation of standardised indentation toughness equations. **Mater. Sci. Tech.** v. 5, p. 865-872, 1989.
- 104- LAWN, B. R.; EVANS, A.G.; MARSHALL, D. B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack system, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 9, p.574-581, 1980.
- 105- SMITH, S. M.; SCATTERGOOD, R. O., Crack-Shape Effects for Indentation Fracture Toughness Measurement. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n.2, p. 305-15, 1992.
- 106- LIANG, K. M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. **Journal Mater. Sci.**, v.25, p.207-214, 1990.
- 107- ANSTIS, G. R.; CHANTILUL, P.; CAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.64, n.9, p-533-538, 1981.
- 108- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo, EDUSP, 1981.
- 109- PINTO, L.C.M; VASCONCELOS, V.; VASCONCELOS, W.L.; BRESSIANI J.C., An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries. **Acta Microscopica**. Supplement B, p.168-69, 1996.
- 110- YONG, W. S.; CULTER, I. B., Initial Sintering with constant Rates of Heating. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 53, n. 12, p. 659-63. 1970.
- 111- MAH, T.; KELLER, K.A.; SAMBASIVAN, S.; KERANS, R.J. High-Temperature Environmental Stability of the Compounds in the Al_2O_3 - Y_2O_3 system. . **J. Am. Ceram. Soc.**
- 112- RAHAMAN, M.N.; JONGHE, L. C., Sintering of Ceramic Particulate Composite: Effect of Matrix Density. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.74, n. 2, p. 433-436, 1991.
- 113- FAN, C.L.; RAHAMAN, M.N., Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: I, Conventional Processing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.78, n.8, p.2056-65, 1992.
- 114- RAHAMAN, M.N.; JONGHE, L. C., Sintering of Particulate Composites under a Uniaxial Stress. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n. 3, p. 603-606, 1990.
- 115- WEISER, M. W.; JONGHE, L. C., Inclusion Size and Sintering of Composite Powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.71, n. 3, p. C-125-C-127, 1988.