



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# INFLUÊNCIA DA ÍTRIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO COMPÓSITO $Al_2O_3$ -20%NbC

ALEXANDRE HENRIQUE RUMBAO

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

Orientadora:  
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo  
2002

**INFLUÊNCIA DA ÍTRIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO  
COMPÓSITO  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%NbC**

**ALEXANDRE HENRIQUE RUMBAO**

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

**Orientadora:**

**Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani**

**São Paulo**

**2002**

Aos meus pais Mareia e Jose, à Ana Carolina, ao meu sobrinho Caio e à  
minha querida família. Muito obrigado por todas as alegrias e ao apoio  
incondicional. Sem estas pessoas nada seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Ao IPEN, pela oportunidade concedida.

À FAPESP, pela bolsa concebida e suporte financeiro (projeto n° 00/03079-7).

Ao PRONEX e CNPq, pelo suporte financeiro.

À Dra. Ana Helena por sua sábia orientação, agradável convívio e pela honra de ser seu aluno. Obrigado pelo querer bem, expressado na incompreendida severidade que, ao contrário do que parece, nos torna fortes e aptos a galgar e merecer o sucesso.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela confiança de abrir sua casa, pelo suporte e pelas frutíferas conversas. Sua aguçada e precisa visão científica, traz segurança e admiração.

Ao futuro Dr. Luis Gênova, ao Msc. Vanderlei Ferreira e ao Msc. Daniel Moraes, pelas valiosas discussões e cinergia gerada.

Aos colegas da divisão de materiais cerâmicos, pelo agradável convívio e valiosa companhia.

Aos Drs, José Roberto Martinelli e Reginaldo e Eliana Muccillo, pelo agradável convívio, e suporte nas análises de tamanho de partículas e difração de raios X.

Aos colegas da Divisão de Insumos Especiais, pela utilização do forno para ataque térmico, em especial ao Valter Ussui, pela boa vontade, bom humor e prontidão no auxílio nas questões de laboratório, imagem e de informática.

Aos colegas do MEV, Celso, Nildemar, René e Ana Lúcia, pela inestimável ajuda e inusitadas conversas.

Ao Jorge, pela excelente qualidade das fotos tiradas, e pelos agradáveis e descontraídos bate-papos. Obrigado.

Aos colegas do CPP, em especial ao René, pelo auxílio em muitas questões.

Ao Laboratório de Metalografia, pela preparação de amostras e análises de imagem, em especial ao Glauson, por estar sempre disposto a ajudar, com seu peculiar bom humor.

Ao Laboratório de Metalurgia do Pó, pelo peneiramento de pós e corte das amostras.

Ao Laboratório de Difração de raios X, em especial à Marilene, pelas inúmeras análises e proveitosas discussões.

À Dra. Sônia Castanho, pela utilização da balança analítica e proveitosas discussões.

Ao Dr. Filipe, pela indiscutível prontidão e pelas análises de módulo de elasticidade.

Ao Laboratório de Corrosão, em especial ao Dr. Ramanathan, pelas valiosas discussões, e ao Olandir, pelas análises de termo-gravimetria e proveitosas discussões.

A Dra. Ivana, pelas análises de BET.

Ao Laboratório de Tecnologia Cerâmica do IPT, em especial ao Camargo, pela amizade e pelas prensagens isostáticas a frio.

Ao Laboratório LACAM do CTM - SP, em especial ao Carlos, pelos ensaios de dureza Vickers.

Ao Laboratório LABMAT do CTMSP/ARAMAR, em especial à Msc. Cecília pelo auxílio nos ensaios de dureza Vickers e análise de imagens; ao Msc. Thomaz, pelas análises de difusividade térmica; e ao Msc. Gomide pela valiosas discussões.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da Engenharia Mecânica da Poli, pela utilização do analisador de imagens.

Aos meus pais, Marcia e Jose, que me deram a oportunidade de me manifestar neste mundo. Especialmente à minha mãe, que sempre me acompanhou, apoiou e incentivou em todos os momentos; muito obrigado por sua amizade, seus sábios conselhos e por seu incondicional amor. Sem você, este ideal não se concretizaria.

À Ana Carolina, minha fonte de inspiração, que com seu amor incondicional torna plana a íngreme estrada; a eterna gratidão pela amizade verdadeira, incentivo e prontidão.

À minha família que sempre me apoiou, incentivou e acreditou no meu potencial. Ao meu avô João (in memoriam) pelo legado deixado, sua hombridade e humildade jamais serão esquecidos. Especialmente ao meu sobrinho Caio, por ser mais um incentivo em me tornar uma pessoa melhor. À vocês todos, muito obrigado.

Aos meus amigos, Iara, Roberto Okito, Paulão, Zé Maria, Sarro e Rosinha, Marcião, Alessandro Sapienza (in memoriam), Gian, simplesmente pela amizade sincera; e ao Dr. Alexandre Barros, pelo incentivo em iniciar e continuar a carreira acadêmica. A vocês, muito obrigado.

Alexandre H. Rumbao

# **Influência da ítria nas Propriedades Mecânicas e Térmicas do**

## **Compósito $Al_2O_3$ - 20% NbC**

Alexandre Henrique Rumbao

### RESUMO

Dentre as cerâmicas consideradas com uso promissor como materiais para ferramenta de corte, tem-se os compósitos à base de alumina, contendo carbeto. No presente trabalho é estudada a influência da  $Y_2O_3$ , como aditivo de sinterização, na microestrutura e propriedades do compósito cerâmico  $Al_2O_3$ -NbC. As adições de  $Y_2O_3$  variaram entre 0 e 3% em massa, na composição  $Al_2O_3$ -NbC 20% em massa. Corpos de prova foram preparados por prensagem uniaxial e isostática à frio, e sinterizados em atmosfera de Ar a  $1750^\circ C$  por 15 minutos, em forno resistivo de grafite; densidades acima de 99% DT foram obtidas e as propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à oxidação foram avaliadas. A dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade do compósito  $Al_2O_3$ -NbC 20% em massa, à temperatura ambiente, são respectivamente: 18,9 GPa,  $4,7 MPa.m^{1/2}$  e 405 GPa; a adição de ítria proporciona o aumento do módulo de elasticidade, 415 GPa, e causa leve diminuição da dureza e tenacidade, os valores de dureza e tenacidade do compósito sem ítria, e de módulo de elasticidade dos compósitos com ítria, são semelhantes aos de ferramentas de corte comerciais de  $Al_2O_3$ -TiC. Os valores de coeficiente de expansão linear dos compósitos, obtidos por dilatometria entre  $300^\circ C$  e  $1000^\circ C$ , são similares aos obtidos para a alumina sem aditivos. Os valores de difusividade e condutividade térmica dos compósitos são, aproximadamente, 20% superiores ao da alumina sem aditivos, na faixa de temperatura entre  $800^\circ C$  e  $1200^\circ C$ .

# ***INFLUENCE OF YTTRIUM OXIDE ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA NIOBIUM CARBIDE COMPOSITES***

Alexandre Henrique Rumbao

## ***Abstract***

*Among the wide variety of ceramics, the most promising ceramics for cutting tools applications are alumina-carbides composites. In this work, the influence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC composites were investigated. The amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was variable (from 0 wt% to 3 wt%) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC composites. The samples were uniaxial and cold isostatic pressed and sintered in a graphite resistance furnace at 1750°C/15min in Ar atmosphere. The sintered densities is 99% of the theoretical density. The mechanical and thermal properties and the oxidation behavior were investigated. The hardness, fracture toughness and Young Modulus, at room temperature, of the 3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20wt%NbC are 18,9Gpa, 4,7Mpa.m<sup>1/2</sup> and 415 Gpa, respectively. These values are very close to those of commercial available Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC cutting tools. The value of linear thermal expansion coefficient measured in a dilatometry between 300°C and 1000°C is quite similar than the linear thermal expansion coefficient of alumina. The values of thermal diffusivity and thermal conductivity, between 800°C and 1200°C, are nearly 20% higher than the values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

## ÍNDICE

<i>1.Introdução</i> .....	<i>1</i>
<b>10BJETIVO</b> .....	<b>5</b>
<b>3.Revisão bibliográfica</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1 Alumina</b> .....	<b>6</b>
3.1.1 Aditivos de Sinterização da a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
<b>3.2 Compósitos</b> .....	<b>9</b>
<b>3.3 Sinterização</b> .....	<b>13</b>
3.3.1 Mecanismos de Sinterização.....	13
3.3.1.1 Sinterização por Fase Vapor.....	13
3.3.1.2 Sinterização no Estado Sólido.....	14
3.3.1.3 Sinterização Via Fase Líquida.....	18
3.3.1.4 Sinterização Via Líquido Reativo.....	21
3.3.2 Técnicas de Sinterização de Compósitos de Matriz Cerâmica.....	22
3.3.3 Sinterização Normal.....	22
3.3.4 Prensagem a Quente.....	22
3.3.5 Sinterização Reativa.....	23
3.3.6 Prensagem Isostática a Quente.....	23
<b>3.4 Propriedades Mecânicas</b> .....	<b>24</b>
3.4.1 Resistência Mecânica.....	24
3.4.2 Módulo de Elasticidade.....	28
3.4.3 Dureza.....	30
3.4.4 Tenacidade à Fratura.....	33
<b>3.5 Propriedades Térmicas</b> .....	<b>36</b>
3.5.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	36
3.5.2 Condutividade Térmica.....	37
3.5.3 Difusividade Térmica.....	40
<b>3.6 Oxidação</b> .....	<b>41</b>
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2 Análise Química das Matérias Primas</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3 Análise Granulométrica</b> .....	<b>44</b>
<b>4.4 Superfície Específica</b> .....	<b>45</b>

<b>4.5 Composições Estudadas e Nomenclatura.....</b>	<b>45</b>
<b>4.6 Processamento das Matérias Primas.....</b>	<b>46</b>
<b>4.7 Sinterização.....</b>	<b>48</b>
4.7.1 Sinterização em Dilatômetro.....	48
4.7.2 Sinterização em Forno Resistivo de Grafite.....	48
<b>4.8 Caracterização do Material Sinterizado.....</b>	<b>50</b>
4.8.1 Densidade.....	50
4.8.2 Fases Cristalinas.....	51
4.8.3 Microscopia Óptica.....	52
4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
4.8.5 Propriedades Mecânicas.....	53
4.8.5.1 Dureza e Tenacidade à Fratura.....	53
4.8.5.2 Módulo de Elasticidade.....	56
4.8.6 Propriedades Térmicas.....	58
4.8.6.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	58
4.8.6.2 Difusividade Térmica.....	59
4.8.6.3 Condutividade Térmica.....	60
4.8.7 Oxidação.....	60
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>62</b>
<b>5.1 Caracterização dos Pós.....</b>	<b>62</b>
<b>5.2 Composições.....</b>	<b>64</b>
<b>5.3 Sinterização.....</b>	<b>66</b>
5.3.1 Sinterização em Dilatômetro.....	66
5.3.2 Sinterização em Forno Resistivo de Grafite (Nukem).....	73
<b>5.4 Caracterização dos Corpos de Prova.....</b>	<b>73</b>
5.4.1 Fases Presentes.....	74
5.4.1.1. Análise Microestrutural.....	75
5.4.2 Propriedades Mecânicas.....	78
5.4.2.1 Módulo de Elasticidade.....	78
5.4.2.2 Dureza.....	80
5.4.2.3 Tenacidade a Fratura.....	80
5.4.3 Resistência à Oxidação.....	83
5.4.4 Propriedades Térmicas.....	87
5.4.4.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear.....	87
5.4.4.2 Difusividade Térmica.....	90
5.4.4.3 Condutividade Térmica.....	92

6. <i>Conclusões</i> .....	94
7. <i>Referências bibliográficas</i> .....	96

Esperança é decidir pela vitória em cada circunstância que a vida nos coloca."

" A verdadeira vitória não é daquele que chega primeiro, e sim, daquele que primeiro perdoa."

Masaharu Tanigushi

## 1. INTRODUÇÃO

Os produtos cerâmicos estão ligados ao desenvolvimento da humanidade desde seus primórdios. Há milênios, tanto no âmbito social, como no surgimento de novas tecnologias, as cerâmicas estão presentes e são imprescindíveis para que isto ocorra. A denominação das sucessivas Eras, como: Era da Pedra, do Cobre, do Bronze e do Ferro, reflete a importância dos materiais para o homem. O destino humano e as fontes de materiais tem sido estreitamente relacionados desde o início da história, todavia, a associação de um dado material com a Era ou Idade que o define não está somente limitada pela antiguidade<sup>[1]</sup>.

Os materiais cerâmicos foram, provavelmente, os primeiros a serem manufaturados pelo homem, devido a sua facilidade de manuseio e capacidade de ser conformado dentro de uma grande variedade de formas, com uma enorme gama de cores, translucidez, reflectividade<sup>[2]</sup>. Os primeiros objetos de argila são datados de 5000 a.C, pode-se considerar dessa época a origem da ciência dos materiais dos dias de hoje. Cientificamente, as cerâmicas são definidas como sólidos não-metálicos inorgânicos. Esta definição amplia consideravelmente o significado da palavra grega *Kspapocr* (keramos), que se refere a louça ou artefato de barro queimado<sup>[1]</sup>.

Segundo Kingery et al<sup>[3]</sup>, cerâmica é a arte e a ciência de fabricar e usar artigos sólidos formados pela ação da temperatura e que possuam como componente essencial materiais inorgânicos e não metálicos. Devido à constante inovação tecnológica empregada no desenvolvimento de materiais cerâmicos, uma nova e mais abrangente definição de cerâmica precisa ser elaborada.

Com o passar dos anos, primeiro através do conhecimento empírico e depois através da pesquisa, a tecnologia do processamento cerâmico foi evoluindo de processos simples, utilizando materiais em estado natural; para processos relativamente sofisticados, onde materiais sintéticos são extensivamente utilizados<sup>[4]</sup>.

Os materiais cerâmicos são geralmente classificados em dois grupos: cerâmica tradicional e cerâmica avançada. Enquanto nas cerâmicas tradicionais são utilizadas maiores quantidades de matérias primas naturais tais como, argilo-minerais e areia, e processos simples de manufatura; as cerâmicas avançadas são confeccionadas a partir de matérias primas sintéticas como, óxidos, nitretos, boretos e carbetos de alta pureza através de processos sofisticados. A Fig. 1 apresenta um quadro comparativo entre cerâmicas tradicionais e avançadas<sup>[1]</sup>. Esta classificação está ficando desatualizada devido ao alto

nível de tecnologia introduzido nas indústrias cerâmicas de base, onde o controle de processos e de qualidade, são cada vez mais eficientes e produtivos.

Os materiais cerâmicos são aplicados nas mais variadas formas, para os mais variados usos, desde telhas, pisos, azulejos, tijolos, sanitários, até componentes eletrônicos, componentes de motores, próteses ósseas e dentárias, ferramentas de corte, etc.

As aplicações empregadas às cerâmicas são diretamente dependentes de sua composição química e microestrutura, que juntas determinam suas propriedades.

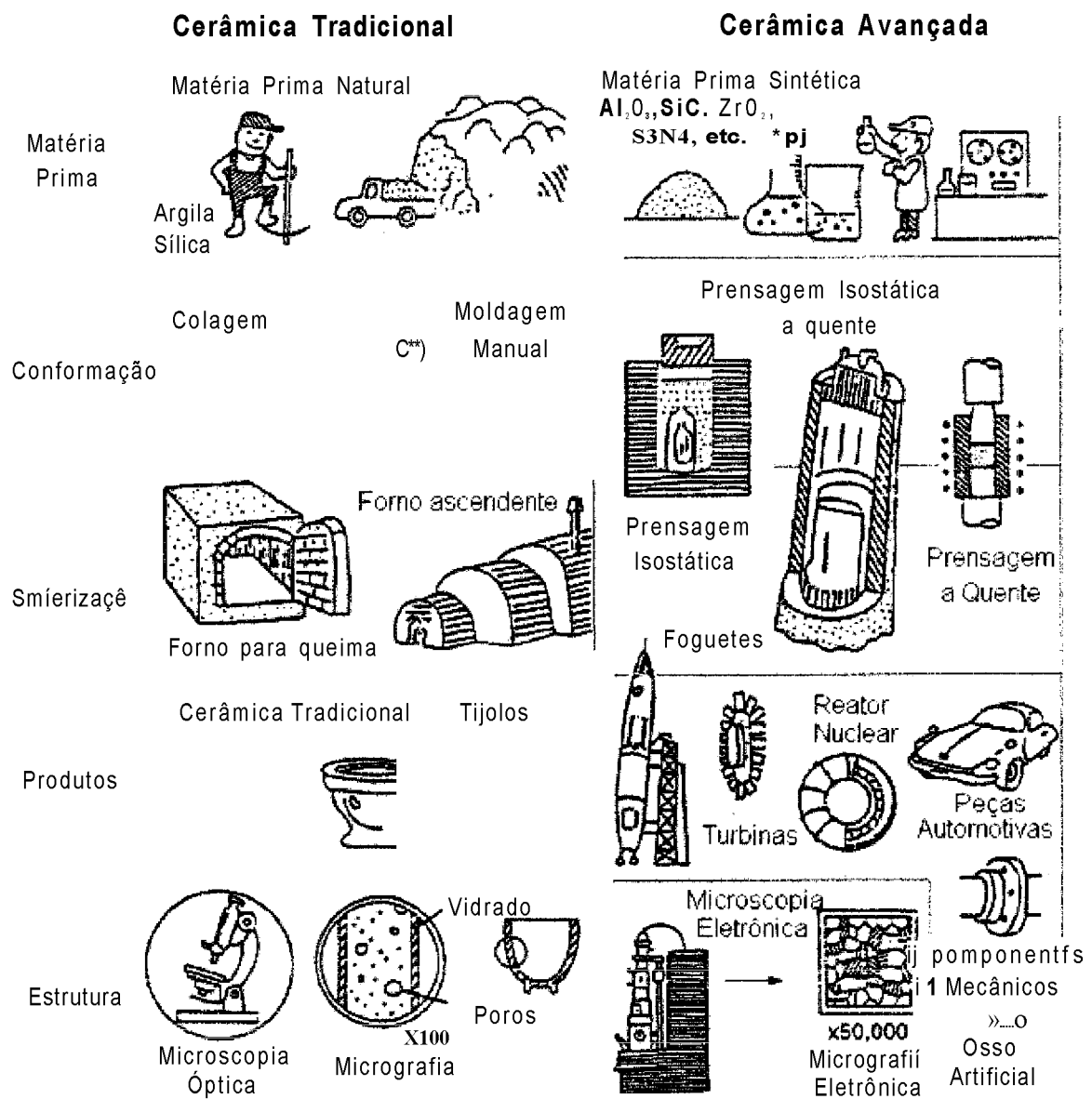


Fig. 1 - Quadro comparativo entre cerâmica tradicional e avançada [1]

Até recentemente, materiais para aplicações estruturais eram restritos a ligas metálicas avançadas. Atualmente, para determinadas aplicações envolvendo alta temperatura, os materiais metálicos atingiram o limite em seu potencial de desenvolvimento. A necessidade de utilização de temperaturas cada vez mais elevadas em motores de combustão e equipamentos de geração de energia, tem levado o desenvolvimento de ligas à base de Ni, Cu e Fe a altos níveis de sofisticação microestrutural e estrutural. Esse desenvolvimento, no entanto, é necessariamente limitado pelo ponto de fusão desses materiais. Os materiais cerâmicos são uma das poucas opções de materiais que suportam utilização em altas temperaturas 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<sup>[51]</sup>. As questões fundamentais, ainda a serem resolvidas a contento para as cerâmicas com fins estruturais, referem-se ao aumento da tenacidade e a diminuição de microdefeitos capazes de ocasionar falhas catastróficas em serviço, quando há intensas solicitações.

As ferramentas de corte são um exemplo dessa substituição. A busca por maior produtividade e menor custo de fabricação está impondo o desenvolvimento de ferramentas de corte capazes de operar em velocidades cada vez mais altas e, conseqüentemente, gerando temperaturas mais elevadas na interface ferramenta / peça trabalho<sup>[61]</sup>.

Ferramentas de corte de cerâmica têm sido desenvolvidas como uma alternativa para carbeto cimentado, visando o aumento da velocidade de corte e da produtividade. Dentre a grande variedade de cerâmicas utilizadas para ferramentas de corte, é dada preferência para os compósitos contendo carbeto como componentes de segunda fase, tais como,  $Al_2O_3$ -SiC e  $Al_2O_3$ -TiC<sup>[71][81][91]</sup>. Partindo-se do mesmo princípio, de utilização de carbeto refratário associado à alumina, foi concebido o compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC como novo material com potencial de uso como ferramenta de corte. Neste trabalho é estudado a influência de adições de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e de resistência à oxidação, do compósito de matriz cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC 20 % em massa.

O grupo de pesquisas de cerâmicas estruturais do IPEN, vem desenvolvendo estudos sobre compósitos de matriz cerâmica e, duas dissertações de mestrado já foram desenvolvidas envolvendo compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC<sup>[101][11]</sup>. Na primeira<sup>[1101]</sup>, estudou-se a sinterização, propriedades físicas (tamanho, morfologia e estrutura dos grãos da matriz e do reforço) e propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura), de compósitos de composição com fórmula geral  $(Al_2O_3-xY_2O_3)-yNbC$  (onde: x = 0 e 3% em massa; e y =

10, 20, 30 e 40% em massa). Na segunda<sup>1, 2</sup>, foram estudadas as propriedades de dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste (pino sobre disco), de uma das composições estudadas neste trabalho, ( $Al_2O_3$ - 0,5%  $Y_2O_3$ )-20% NbC. Analisando os valores das propriedades estudadas nestes dois trabalhos, pode-se afirmar que os compósitos  $Al_2O_3$ -20% NbC possuem boas propriedades mecânicas; porém, é prematuro concluir que o compósito  $Al_2O_3$ -NbC possa ser utilizado como material para fabricação de ferramentas de corte. O presente trabalho procura otimizar a adição de ítria para o processo de sinterização e avalia propriedades de fundamental importância no desempenho de ferramentas de corte, como: dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica linear, difusividade e condutividade térmica, e resistência à oxidação.

## 2. OBJETIVO

O estudo do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  20 % em massa, com adições de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , tem dois objetivos principais. Primeiro, avaliar a influência do óxido de ítrio na: densificação, microestrutura e propriedades mecânicas e térmicas do compósito. Segundo, avaliar a aplicabilidade do compósito como ferramenta de corte, comparando suas propriedades mecânicas e térmicas, as quais possuem importante função no desempenho de ferramentas de corte, com dados da literatura de ferramentas comerciais de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  30 % em massa.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ALUMINA

A alumina,  $Al_2O_3$ , é um dos materiais cerâmicos de maior interesse científico e tecnológico<sup>[1][3][4][5][6][12][13][14]</sup>. Desde a sua descoberta no século XVII, até os dias atuais, o interesse em seu estudo e aplicação é contínuo. O termo alumina é utilizado na literatura cerâmica para denotar, entre outros significados, corindom ou  $OC-Al_2O_3$ , especificamente<sup>[15]</sup>.

A principal fonte de  $OC-Al_2O_3$  para uso industrial são: o corindom natural e o produto da manufatura do bauxito. O principal e mais econômico método de produção de alumina de alta pureza e alumínio metálico, para fins cerâmicos e metalúrgicos, é o processo Bayer<sup>[15][16]</sup>.

O início do estudo científico da alumina data do final do século XIX. A primeira notícia do seu uso comercial foi por volta de 1907, quando uma patente foi solicitada, descrevendo um material cerâmico de alta alumina. A produção comercial e aplicação em larga escala, iniciaram entre final dos anos 20 e começo dos anos

A estrutura cristalina da  $OC-Al_2O_3$  consiste de camadas de íons de oxigênio empilhados na sequência A-B-A-B, que formam uma estrutura hexagonal compacta. Os íons de alumínio estão localizados nas posições intersticiais octaédricas deste arranjo básico, rodeados por 6 íons de oxigênio. Os íons alumínio, juntamente com as vacâncias, formam outro tipo de plano de empilhamento, C. Para que a neutralidade do sistema seja mantida somente 2/3 das posições intersticiais são ocupadas por íons  $Al^{3+}$ . As Fig. 2 e 3 ilustram a estrutura hexagonal compacta da  $OC-Al_2O_3$  e os íons Al e O no plano basal<sup>[17][21]</sup>, respectivamente.

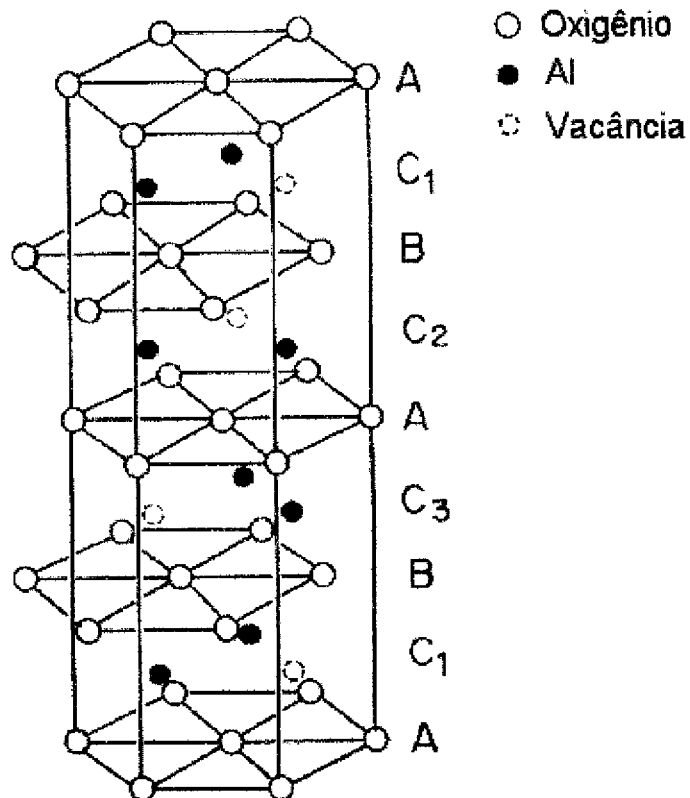


Fig. 2 - Estrutura hexagonal da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[17]</sup>.

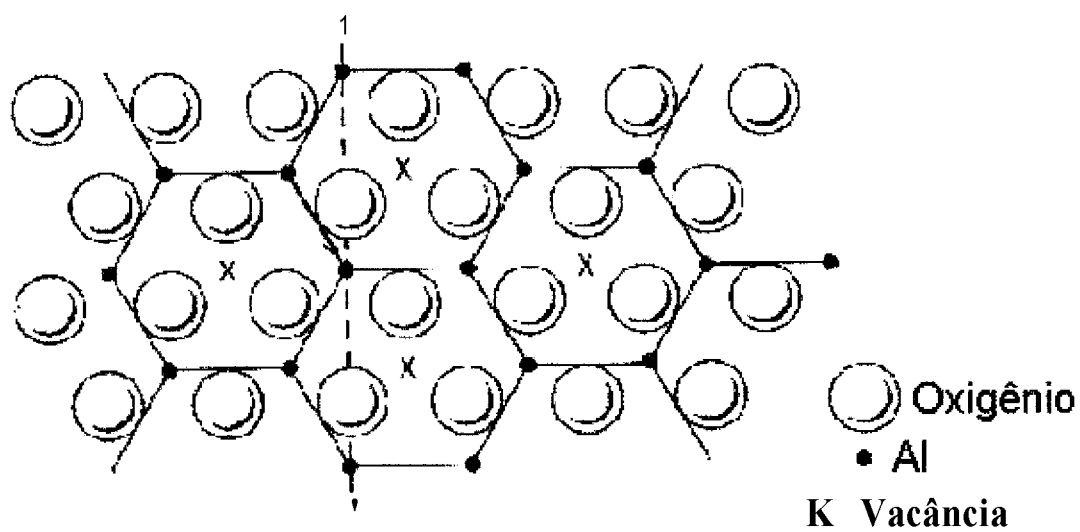


Fig. 3 - Representação dos 2/3 dos espaços octaédricos no plano basal da OC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupados por cátions

Devido a forte ligação química, predominantemente de caráter iônico, entre Al e O, a alumina apresenta alta estabilidade química, elevado ponto de fusão (~ 2050 °C) e altas dureza e resistência mecânica<sup>[18]</sup>. A fase OC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a única forma da alumina, estável acima de 1200 °C e é geralmente utilizada em aplicações estruturais e elétricas<sup>[18]</sup>

A sinterização de pós de OC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para produção de corpos densos pode ocorrer por dois mecanismos distintos, no estado sólido e via fase líquida, dependendo das condições de tratamento térmico e dos aditivos. A sinterização no estado sólido é a mais utilizada para produção de cerâmicas estruturais e possibilita a obtenção de corpos com altas densidades; densidades próximas à teórica, 3,98 g/cm<sup>3</sup>, foram alcançadas por Cahoon e Christensen em 1956<sup>[31]</sup> e, alguns anos depois, por Coble<sup>[15]</sup> Estes autores demonstraram que o pré-requisito essencial para a remoção da porosidade, está na supressão do crescimento descontínuo dos grãos, alcançado através da adição de um pequena quantidade de óxido de magnésio à alumina<sup>[15]</sup>

### 3.1.1 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO DA a - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

A a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é uma das cerâmicas estruturais mais freqüentemente utilizadas em altas temperaturas<sup>[19][20][21]</sup>, é resistente à corrosão em quase todos ambientes químicos em altas temperaturas, além de possuir grande resistência à fluência, comparada com outras cerâmicas. As propriedades da alumina podem ser otimizadas quando esta é dopada com cátions específicos, geralmente na forma de óxidos, que aumentam sua temperatura de uso e seu limite de resistência. Dentre esses dopantes, tem-se: MgO, TiO<sub>2</sub>, NiO, ZnO, SnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros<sup>[19][20][22]</sup>.

Pequenas quantidades de MgO (~ 0,2% em massa), inibem o crescimento exagerado dos grãos e o produto final apresenta densidade próxima à teórica<sup>[15]</sup>. Desde a introdução de MgO à alumina como aditivo de sinterização, muitos foram os óxidos estudados<sup>[22]</sup> Warman e Budworth observaram que o uso de NiO, ZnO, CoO, MnO ou SnO<sub>2</sub>, como aditivos de sinterização, também altera a cinética de sinterização, sendo possível alcançar a completa densificação<sup>[22]</sup>.

O óxido de ítria ou ítria, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é um dos aditivos de alumina para fins estruturais mais estudados<sup>[19][21][23]</sup>. A Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é responsável pelo aumento da temperatura de uso e do limite de resistência à fluência; pela diminuição da mobilidade atômica e do tamanho dos grãos; o que possibilita um melhor controle microestrutural. Como as propriedades dos

materiais estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura, a adição de  $Y_2O_3$ , permite a melhora das propriedades finais da alumina<sup>[19][21][23][24]</sup>.

O limite de solubilidade da ítria na alumina é de 10 ppm em volume. Adições de quantidades superiores a este valor provocam a formação de  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), pela reação de 3 partes de  $Y_2O_3$  e 5 partes de  $Al_2O_3$ . Alguns estudos tem mostrado que a ítria segrega para as superfícies livres e contornos de grãos, ou precipita como YAG<sup>[19][25]</sup>. O YAG, por ser um dos óxidos de estrutura cúbica com maior resistência à fluência, pode ser utilizado em temperaturas superiores a 1500 °C em atmosfera oxidante<sup>[26]</sup>. Este efeito benéfico da ítria, está fortemente relacionado com o processo de segregação/precipitação do dopante, que influi na energia de superfície da matriz, diminuindo a difusão e a mobilidade atômica da fase matriz<sup>[26]</sup>.

Em geral, os aditivos tem como principal finalidade alterar os mecanismos de mobilidade atômica. A manipulação das quantidades e tipos de aditivos adicionados, dita a microestrutura após a sinterização e, conseqüentemente, as propriedades finais do produto<sup>[19]</sup>.

### 3.2 COMPÓSITOS

Como outras cerâmicas, a  $Al_2O_3$  não é aplicada somente em seu estado monofásico. Existe uma grande variedade de composições que utilizam a  $Al_2O_3$  como material base, ou matriz. São os chamados materiais compósitos.

Materiais compósitos podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais materiais distintos, tendo uma interface identificável entre eles. O uso de materiais compósitos está relacionado às suas propriedades estruturais singulares. Geralmente, as propriedades dos materiais compósitos são superiores às propriedades individuais de cada componente. A segunda fase, em geral descontínua, e mais resistente e rígida que a fase que a envolve, é chamada de reforço<sup>[18]</sup>.

Alguns aspectos gerais devem ser considerados na escolha do reforço e da matriz adequados: pontos de fusão, volatilidades, densidades, módulos de elasticidade, coeficientes de expansão térmica, resistências mecânica e à fluência, tenacidades à fratura e compatibilidade química e térmica entre matriz e reforço. Muitas destas características são importantes na escolha do processamento adequado, e determinantes na performance do compósito formado<sup>[17]</sup>.

Os compósitos são classificados de acordo com o tipo de material constituinte da matriz. Podem ser: de Matriz Polimérica, CMP; de Matriz Metálica, CMM e; de Matriz Cerâmica, CMC.

Os CMCs constituem uma classe específica de compósitos onde a fase predominante, que incorpora e envolve em escala microestrutural as demais fases, é constituída por um material cerâmico. São materiais extremamente recentes quando comparados com as cerâmicas estruturais mais convencionais<sup>[13]</sup>. E são considerados materiais promissores em diferentes campos de aplicações: foguetes, jatos e motores à propulsão, estruturas e proteções refratárias para veículos espaciais, peças resistentes ao desgaste, próteses ósseas, ferramentas de corte, etc. Suas principais vantagens em relação às cerâmicas monolíticas são sua elevada tenacidade e maior confiabilidade.

Os compósitos podem ser divididos em dois grupos: microcompósitos e nanocompósitos. Nos microcompósitos a segunda fase apresenta dimensões micrométricas e os tipos de reforço são encontrados na forma de particulados, plaquetas, whiskers e fibras. Os nanocompósitos podem ser divididos em quatro tipos: intergranular, intragranular, intra/intergranular e nano/nanocomposito<sup>[5]</sup>. A escolha dos constituintes de um compósito cerâmico dependem das características finais que se deseja alcançar. As Fig. 4 e 5 apresentam os tipos de compósitos descritos, de acordo com o tipo de reforço.

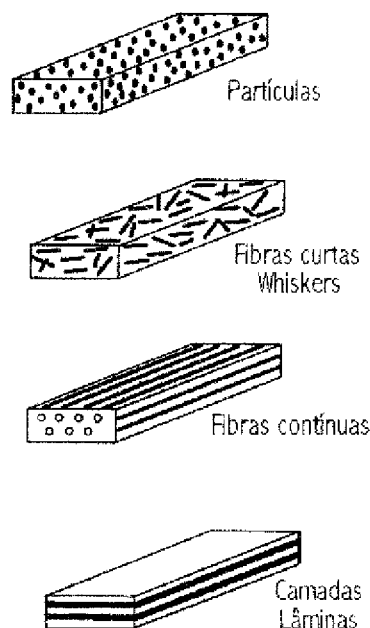


Fig. 4 - Ilustração esquemática dos reforços de microcompósitos cerâmicos, quanto a forma<sup>[17]</sup>.

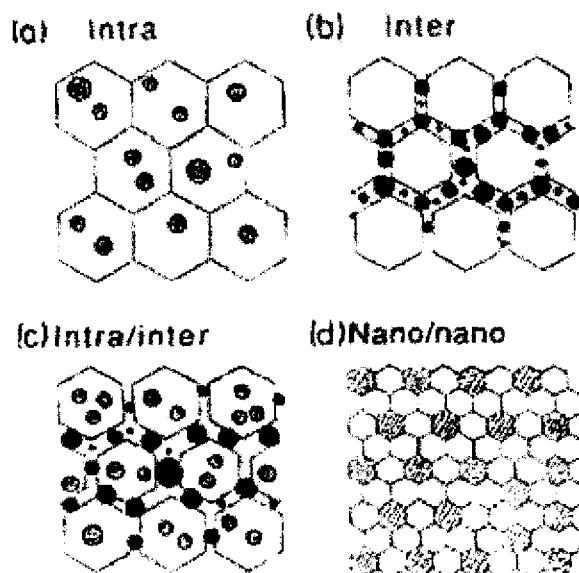


Fig. 5 - Ilustração esquemática da distribuição de reforços particulados em nanocompósitos cerâmicos: a) intergranular, b) intragranular, c) intra/intergranular e d) nano/nanocompósito<sup>[27]</sup>

A microestrutura de materiais reforçados com particulados é, em geral, composta de uma matriz com partículas finas e isométricas igualmente distribuídas. A função das partículas é primeiramente conter o movimento de deslocamento dos contornos de grãos da matriz, durante o processo de sinterização<sup>[28][29][30][31][32]</sup>

Os compósitos de matriz cerâmica reforçados com partículas apresentam a vantagem de serem obtidos por técnicas simples de processamento e conformação de pós e, após esta etapa, estarem prontos para a sinterização. Carbetos (SiC, TiC, ZrC, WC, BC), nitretos (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, BN) e boretos (TiB<sub>2</sub>) metálicos são exemplos de materiais particulados utilizados juntamente com a alumina para formação de compósitos de matriz cerâmica, que tem assumido notável importância em aplicações onde elevada dureza e resistência a altas temperaturas são exigidas<sup>[77]</sup>.

Em 1996 o estudo e desenvolvimento de uma nova categoria de compósitos de matriz cerâmica de alumina com reforço de partículas de carbeto de nióbio, NbC, foi iniciado<sup>[33]</sup>. Desde então, o CMC de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC tem sido estudado<sup>[34][35][36][37][38][39][40]</sup> como material potencial para aplicações estruturais. Neste caso, a segunda fase inerte além de atuar como inibidor do crescimento do grãos, melhora a tenacidade sem comprometimento significativo da dureza<sup>[39]</sup>.

A utilização do NbC como reforço da alumina remonta à idéia do TiC ser utilizado como reforço em compósitos **Al2O3-TiC**, muito estudado nos últimos 20 anos<sup>[41][42][43][44][45][46][47][48][49][50]</sup> e empregado como ferramenta de corte na usinagem de aços e ferros fundidos. Assim como o TiC, o NbC é um carbeto de metal de transição e, ambos, possuem propriedades semelhantes, Tabela 1<sup>[51][52][53][54]</sup>. Q<sub>u</sub>antificação para o desenvolvimento do compósito **Al2O3-NbC**, está nas reservas naturais de nióbio que o Brasil possui. 72% das reservas mundiais deste metal estão em território nacional<sup>[55]</sup>, sendo o Brasil, o maior exportador mundial de nióbio metálico, conforme ilustra a Fig. 6<sup>[11]</sup>.

Tab. 1 - Propriedades do NbC e TiC.

	NbC	TiC
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,79-7,82 <sup>[51]</sup>	4,9- 5,2 <sup>[51][53][54]</sup>
Ponto de fusão (°C)	3500 <sup>[54]</sup>	3140 <sup>[51][53][54]</sup>
Expansão Térmica ("C" - 1000 °C)	10,5 <sup>[54]</sup>	10,5 <sup>[51]</sup>
Condutividade Térmica (W/m°C - 20 °C)	15,5 <sup>[54]</sup>	15,5 <sup>[51]</sup>
Dureza (Kg/mm <sup>2</sup> )	2400 <sup>[54]</sup>	3200 <sup>[53]</sup>
Estrutura cristalina	Cúbica <sup>[54]</sup>	cúbica <sup>[53]</sup>
Cor	preto <sup>[54][52]</sup>	cinza claro <sup>[52]</sup>

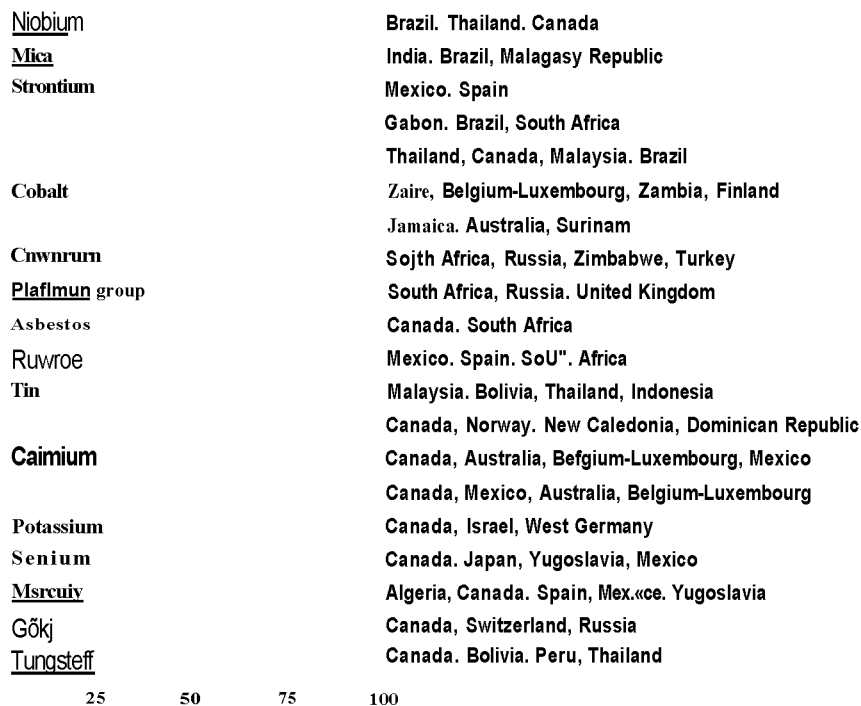


Fig. 6 - Quantidade de matéria prima exportada por país de origem, em porcentagem<sup>am</sup>

### 3.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é referida como o processo de aquecimento e consolidação de um corpo conformado de partículas de pó, devido a formação de ligações fortes entre as partículas adjacentes, e conseqüente aumento da resistência mecânica<sup>[2]</sup>. Para que a sinterização ocorra é essencial que exista: um mecanismo de transporte de material e; uma fonte de energia que o ative e mantenha<sup>[56]</sup>.

#### 3.3.1 MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ocorrer por vários mecanismos, resumidamente descritos na Tab. 2. Cada mecanismo pode ocorrer separadamente, ou em combinação<sup>[56]</sup>.

Tab. 2 - Mecanismos de Sinterização<sup>[56]</sup>.

Mecanismos	Mecanismos de Transporte de Massa	Força Motriz
Fase vapor	Evaporação - Condensação	Diferença de pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferença de energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso Difusão	Pressão capilar Tensão superficial
Líquido reativo	Fluxo viscoso Solução - Precipitação	Pressão capilar Tensão superficial

##### 3.3.1.1 Sinterização por Fase Vapor

A sinterização por fase vapor é importante para poucos sistemas de materiais, e será discutida resumidamente. A força motriz para este processo é a diferença de pressão de vapor em função da curvatura da superfície das partículas. O transporte de matéria ocorre na direção da superfície das partículas, que tem raio de curvatura positivo e pressão de vapor relativamente alta, para a região de contato das partículas (pescoço), que possui raio de curvatura negativo e pressão de vapor muito baixa. A Fig. 7 apresenta um modelo dos caminhos de transporte de massa neste tipo de sinterização<sup>[56]</sup>.

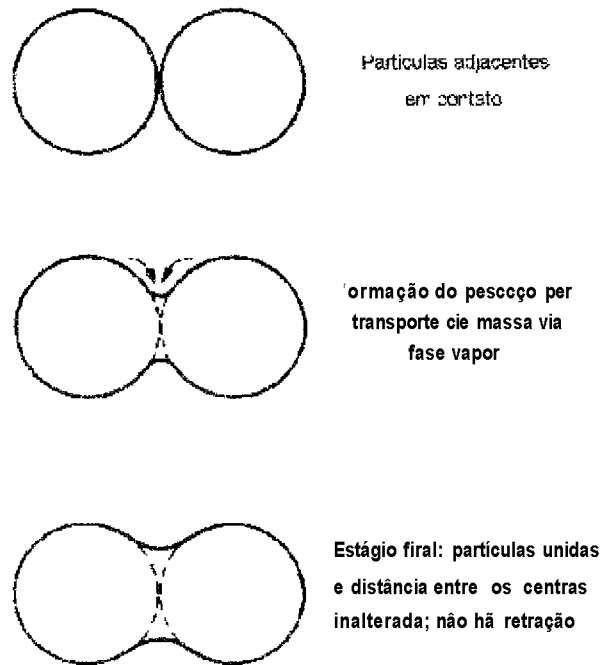


Fig. 7 - Modelo esquemático do transporte de massa durante os estágios de sinterização por fase vapor<sup>[56]</sup>.

O tamanho das partículas influencia fortemente o processo. Quanto menor a partícula, maior o raio de curvatura positivo, portanto, maior a força motriz para o transporte por fase vapor<sup>[56]</sup>.

O transporte por fase vapor altera o formato dos poros e permite a ligação entre as partículas adjacentes, com isso a resistência do material aumenta. Este processo não resulta em retração. Para que a densificação do material ocorra, este processo deve ser acompanhado por outros, que façam o transporte de massa do interior da partícula para o pescoço, ou transporte de poros para a região superficial externa<sup>[56]</sup>.

### 3.3.1.2 Sinterização no Estado Sólido

A diferença de energia livre ou potencial químico entre a área do pescoço e a superfície de uma partícula promove a força motriz que causa o transporte de massa pelo meio mais rápido disponível. Se a pressão de vapor for baixa, a transferência de massa vai ocorrer preferencialmente pelo processo de estado-sólido. Como mostrado na Fig 8 e Tab. 3, além do transporte por fase vapor (processo 3), o transporte de massa pode ocorrer por difusão de átomos ou vacâncias da superfície ou interior da partícula, através do contorno de grão, da superfície ou do volume<sup>[3][56]</sup>. Um ou mais destes processos contribuem para o

processo de sinterização, desde que paralelamente contribuam para a diminuição da energia livre do sistema.

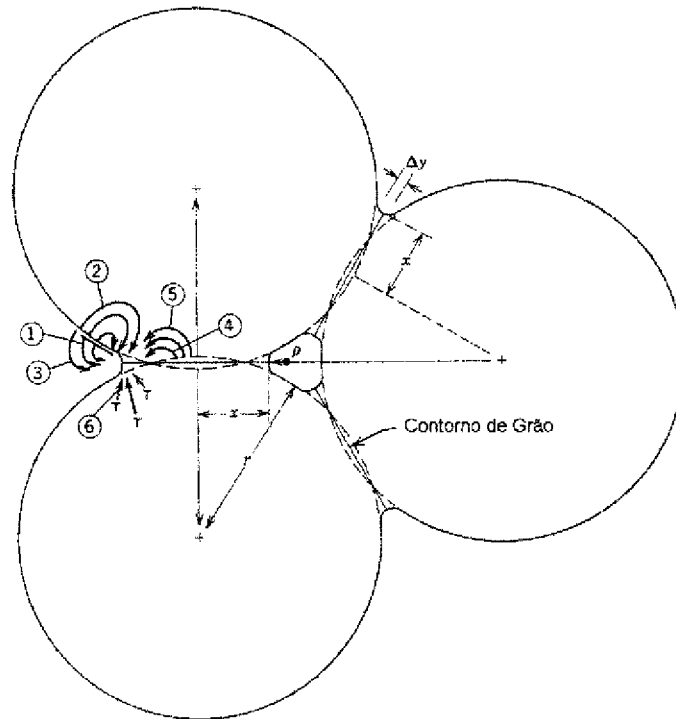


Fig. 8 - Modelo esquemático de transporte de massa durante o estágio inicial da sinterização por estado sólido<sup>13</sup>

Tabela 3 - Possíveis caminhos para o transporte de massa<sup>1</sup>

Mecanismos	Meio de transporte	Origem	Destino
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão no volume	Superfície	Pescoço
3	Transporte por fase vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão nos contornos de grão	Contornos de grão	Pescoço
5	Difusão no volume	Contornos de grão	Pescoço
6	Difusão no volume	Defeitos	Pescoço

Há diferenças significativas entre estes mecanismos. O transporte de massa da superfície para o pescoço via superfície ou volume, assim como o transporte por fase vapor, não contribuem para a diminuição da distância entre os centros de massa das partículas, não resultando em densificação ou redução da porosidade, apenas contribuem para o crescimento do pescoço. Somente o transporte de massa a partir do volume ou contornos de grão resulta em densificação e eliminação de poros, mecanismos 4, 5 e 6<sup>[56]</sup>.

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em três estágios, identificados pelas mudanças que ocorrem com o material e pelos diferentes mecanismos que envolvem cada estágio.

O estágio inicial envolve o rearranjo das partículas e a formação inicial do pescoço no ponto de contato entre cada partícula. Com o aumento da temperatura, a tensão superficial entre as partículas diminui, ocorrendo o alisamento da superfície das partículas, antes rugosas e irregulares, dando condições para que um melhor empacotamento destas partículas arredondadas ocorra. A ligação entre estas partículas ocorre nos pontos de contato, onde o transporte de material pode ocorrer, e onde a energia de superfície é maior. As mudanças que ocorrem durante o primeiro estágio da sinterização são ilustrados na Fig. 9.<sup>[56]</sup>

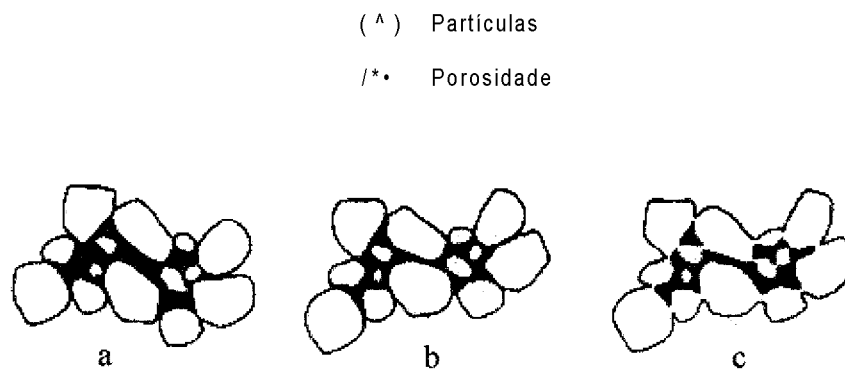


Fig. 9 – Mudanças que ocorrem durante o estágio inicial da sinterização: a) partículas iniciais, b) rearranjo e c) formação de pescoços<sup>[56]</sup>.

O segundo estágio da sinterização é referido como estágio intermediário, e é caracterizado principalmente, por ser a fase da sinterização onde ocorre a maior retração. Durante o segundo estágio, o tamanho do pescoço entre as partículas cresce, a porosidade diminui e os centros das partículas originais tornam-se mais próximos. Isto resulta em retração, equivalente à diminuição da porosidade. Os contornos de grão começam a se mover de modo que as partículas, agora chamadas de grãos, começam a crescer enquanto

grãos adjacentes são consumidos. Isto permite mudanças na geometria, necessárias para permitir a acomodação do crescimento do pescoço e remoção da porosidade. A sinterização intermediária continua até os canais começarem a se fechar e os poros se tornarem isolados. As mudanças que ocorrem durante o estágio intermediário da sinterização são ilustrados na Fig. 10<sup>156</sup>.

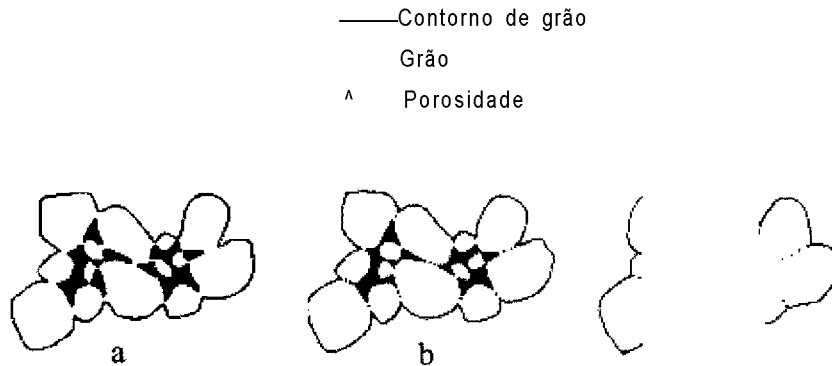


Fig. 10 - Mudanças que ocorrem durante o estágio intermediário da sinterização: a) crescimento de pescoço e retração volumétrica, b) alargamento dos contornos de grão e c) continuação do crescimento de pescoço e alargamento dos contornos de grão, retração volumétrica e crescimento de grão<sup>156</sup>

O terceiro estágio de sinterização é referido como o estágio final. Este, envolve a remoção da porosidade residual e crescimento de grão. A porosidade é removida por difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. Os poros devem estar próximos dos contornos de grão, caso contrário, serão aprisionados no grão, que está crescendo. Se o crescimento de grão for muito rápido, os contornos se movimentam mais rápido que os poros, fazendo com que estes fiquem aprisionados. Por este motivo, o controle da velocidade de crescimento de grão é primordial para a eliminação dos poros e para obtenção de corpos densos. As mudanças que ocorrem durante o estágio final da sinterização são ilustradas na Fig. 11<sup>156</sup>

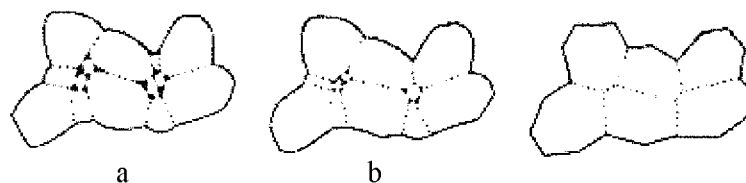


Fig. 11 - Mudanças que ocorrem durante o estágio final da sinterização: a) crescimento de grão com poros descontínuos, b) crescimento de grão com redução da porosidade e c) crescimento de grão com redução e eliminação da porosidade<sup>156</sup>.

Os estágios e principais mudanças físicas que ocorrem durante a sinterização estão listados na Tab. 4<sup>[56]</sup>.

Tab. 4 - Estágios da sinterização<sup>[56]</sup>.

Estágios	Mudanças físicas
Primeiro ou inicial	Rearranjo Formação de pescoço
Segundo ou intermediário	Crescimento de pescoço Crescimento de grão Alta retração Poros contínuos
Terceiro ou final	Poros descontínuos Movimentação dos contornos de grão com possível eliminação dos poros Crescimento exagerado de grão

### 3.3.1.3 Sinterização Via Fase Líquida

Neste processo o pó compactado é aquecido a uma temperatura onde há formação de líquido, normalmente proveniente de uma composição eutética<sup>[2]</sup>. Durante o aquecimento, antes da formação do primeiro líquido, há transporte de massa no estado sólido, em parte, devido ao gradiente de potencial químico entre as espécies do material. Em muitos casos a difusão no estado sólido produz uma densificação considerável antes da formação do líquido. Os fatores que controlam o grau de sinterização até o final do processo são: o tamanho das partículas, a viscosidade e a tensão superficial do líquido formado<sup>[56][57]</sup>. Onde, a viscosidade e a tensão superficial do líquido dependem da sua composição e temperatura de tratamento térmico.

A principal vantagem deste processo é o aumento da cinética de sinterização devido a formação de uma fase líquida, que aumenta a difusividade das espécies<sup>[118][56]</sup>. São três as exigências básicas para este tipo de sinterização ocorrer: (i) haver líquido na temperatura de sinterização; (ii) haver boa molhabilidade do líquido no sólido (baixo ângulo de contato

- Fig. 12a); e (iii) boa solubilidade do sólido no líquido<sup>1561</sup>. As desvantagens estão em relação à dificuldade de controle dos parâmetros de sintetização, já que as peças são suscetíveis a distorções em formato, caso a quantidade de líquido formado esteja em excesso.

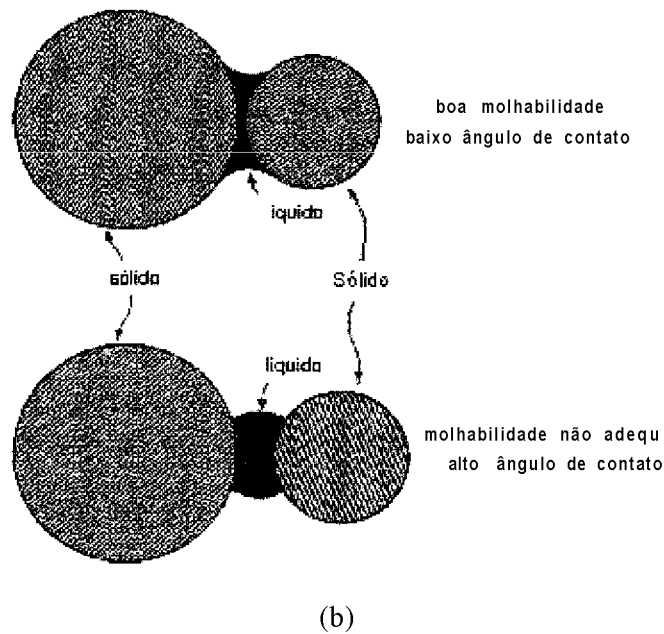
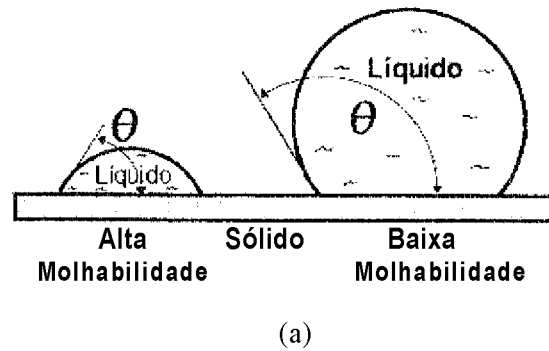


Fig. 12 - Molhabilidade das partículas pelo líquido: a) ângulos formados por sólido e líquido. Quanto maior o ângulo  $\theta$ , menor a capacidade do líquido de molhar o sólido, b) molhabilidade entre partículas durante o processo de sinterização<sup>1561</sup>.

O processo de sinterização via fase líquida pode ser dividido em três estágios distintos, com diferentes taxas de densificação: rearranjo, solução precipitação e coalescência<sup>[56][57]</sup>. Cada estágio em particular contribui para a densificação do material.

No estágio inicial da sinterização, vários processos ocorrem simultaneamente e consecutivamente. Tanto o sólido como o líquido são submetidos a um rearranjo, com aumento da densidade, devido às forças capilares exercidas pelo líquido no sólido. O líquido entre as partículas age como um lubrificante para o rearranjo, de modo a auxiliar os grãos a se empacotarem melhor. O rearranjo das partículas progride de modo a reduzir a porosidade. Se existir líquido suficiente no sistema e este apresentar boa molhabilidade em relação ao sólido, pode-se alcançar altas densidades durante o rearranjo<sup>[18][57]</sup>. O líquido concentrado nos pontos de contato entre as partículas equivale ao pescoço formado na sinterização no estado sólido, devido ao efeito de capilaridade, aproximando os centros de massa, caso sua viscosidade seja suficiente para molhar os grãos<sup>[2]</sup>.

A força motriz para o rearranjo provém das pressões capilares desbalanceadas devido: (i) distribuição de tamanho das partículas; (ii) formato irregular das partículas; (iii) variação da densidade no corpo de prova a verde; e (iv) anisotropia das propriedades<sup>[18]</sup>.

Quando o processo de rearranjo não produz mais densificação, inicia-se outro processo para o aumento da densidade, a solução-reprecipitação<sup>[18][56]</sup>. Esta etapa corresponde a dissolução dos pontos de contato entre as partículas com o objetivo de aproximar seus centros. A solubilidade das partículas envoltas pelo líquido varia inversamente ao seu tamanho; partículas pequenas possuem alta energia e solubilidade, comparativamente com partículas maiores. A diferença de solubilidade estabelece um gradiente de concentração no líquido. O transporte de massa se dá dos grãos menores para os maiores por difusão através do líquido e o resultado é um crescimento progressivo dos grãos maiores em detrimento dos menores. A solução-reprecipitação contribui para o arranjo dos grãos e densificação do material, permitindo o melhor preenchimento dos espaços, devido à maior mobilidade do material na fase líquida<sup>[56]</sup>. A energia superficial do sólido-líquido é menor que a energia sólido-vapor para líquidos com alta molhabilidade, resultando em uma redução de energia do sistema<sup>[56]</sup>.

Diferentes tipos de microestrutura podem ser formadas devido a sinterização via fase líquida. Alguns fatores como: tamanho de partícula, quantidade de líquido presente na temperatura de sinterização e taxa de resfriamento são fundamentais para determinar o tipo de microestrutura do material após a sinterização. Exemplos destas microestruturas são apresentados na Fig. 13<sup>[56]</sup>.

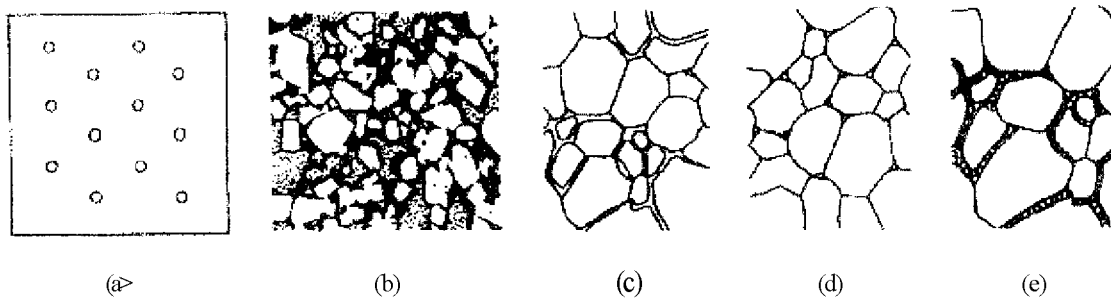


Fig. 13 - Modelos esquemáticos de tipos de microestruturas resultantes de sinterizações via fase líquida: a) vidro sinterizado; b) estrutura cristal-líquido; c) contorno de grão vítreo, d) fase vítrea no contorno de grão e e) contorno de grão cristalizado<sup>[56]</sup>.

A Fig. 13 (a) pode resultar da sinterização de partículas de vidro, não há presença de grãos e contornos de grão, apenas poros esféricos remanescentes. A Fig. 13(b) pode resultar da densificação de uma composição contendo grande quantidade de fase líquida e resfriada suficientemente rápido, de forma que o líquido se solidifica como um vidro. As Fig. 13(c) e (d) ilustram situações similares. Na Fig. 13(c) a fase vítrea é contínua, presente nos contornos de grão e pontos triplos; enquanto na Fig. 13(d), a quantidade de fase líquida é mínima e visível apenas nos pontos triplos, por microscopia óptica. A Fig. 13(e), ilustra um material onde a fase líquida cristalizou durante o resfriamento ou por posterior tratamento térmico<sup>[56]</sup>.

#### 3.3.1.4 Sinterização Via Líquido Reativo

A sinterização via líquido reativo também é denominada sinterização via líquido transiente. É semelhante à sinterização via fase líquida, proporcionando a mesma força motriz para a densificação com a diferença que, neste caso, o líquido muda sua composição ou é consumido completamente durante ou após a sinterização se completar<sup>[56]</sup>.

O material resultante pode possuir excelentes propriedades, inclusive em temperaturas superiores à temperatura de sinterização, pois não há a presença de uma fase eutética resultante do resfriamento da fase líquida<sup>[56]</sup>.

### 3.3.2 TÉCNICAS DE SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA

Como foi visto, o processo de sinterização envolve tratamentos térmicos que, não obstante, diferem entre si, dependendo da técnica utilizada, da composição do material a ser sinterizado e das propriedades finais desejadas para o produto. Na sinterização de CMCs, as técnicas de produção mais utilizadas são<sup>[17]</sup>:

- Sinterização Normal (*Pressureless Sintering*);
- Prensagem a Quente (*Hot Pressing - HP*);
- Sinterização Reativa (*Reaction Bonding*);
- Prensagem Isostática a Quente (*Hot Isostatic Pressing - HIP*).

### 3.3.3 SINTERIZAÇÃO NORMAL

A sinterização sem aplicação de pressão externa de corpos cerâmicos conformados (extrusão, colagem, injeção, prensagem uniaxial etc),, é um dos métodos mais econômicos e convencionais de processamento de CMCs.

Nesta técnica, a densificação é função da composição, distribuição do tamanho de partículas, atmosfera, taxa de aquecimento e tempo e temperatura de patamar. Onde, durante o tratamento térmico controlado, os estágios de densificação são alcançados, de forma a produzir corpos densos<sup>[17]</sup>.

### 3.3.4 PRENSAGEM A QUENTE

A prensagem a quente é uma técnica de produção de CMCs em que maiores densidades podem ser obtidas com utilização de temperaturas menores. Isto se deve à simultânea aplicação de pressão e temperatura sobre a mistura de pós, que aumenta a taxa de densificação, a eliminação de poros e a diminuição do tamanho dos grãos do corpo sinterizado.

Apesar dos corpos sinterizados por esta técnica apresentarem densidades finais elevadas e baixa porosidade, possui algumas limitações, como: aplicação somente para peças com geometria simples, alta retração do material devido a baixa densidade do corpo antes de sinterizado, além de ser um processo caro para produção em larga escala<sup>[17]</sup>

### 3.3.5 SINTERIZAÇÃO REATIVA

O processo de sinterização reativa é muito utilizado para cerâmica monolíticas, mas também pode ser usado para produção de CMCs<sup>[17]</sup>. Este processo tem como grande vantagem, a pouca ou nenhuma retração da matriz que ocorre durante a sinterização. Pois o pó de partida, conformado por prensagem isostática, injeção ou colagem, é aquecido em atmosfera e pressão controladas para que o material de partida reaja com a atmosfera do forno, dando origem a outro material. Esta técnica possui algumas vantagens: é muito eficiente para a produção de peças de formato complexo, sem necessidade de usinagem posterior; é um processo barato e aplicável em produção em massa; e grandes quantidades de reforço em forma de fibras ou whiskers podem ser utilizadas; fibras contínuas e sem orientação preferencial também podem ser usadas e; como a temperatura de reação geralmente é mais baixa que a temperatura de sinterização, não ocorre a degradação térmica das fibras de reforço. Sua principal desvantagem é a alta porosidade aberta que o produto final possui, pois, como o corpo quase não retrai, também não há aproximação dos centros de massa e, conseqüentemente, não ocorre densificação. Esta técnica é muito utilizado na fabricação de refratários e peças de nitreto de silício,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[58]</sup>. No caso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , peças conformadas de Si metálico, são dispostas em forno com atmosfera controlada de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2/\text{He}$  e aquecidas inicialmente entre 1200 e 1250°C. O nitrogênio penetra nos poros do corpo de silício e começa a reagir com o Si para formar  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Em seguida, a temperatura é elevada lentamente próximo à temperatura de fusão do Si, onde o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se transforma em  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>[58][59]</sup>.

### 3.3.6 PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE

Esta técnica envolve a aplicação de pressão uniforme ao corpo durante o tratamento térmico em elevadas temperaturas. Pode ser aplicada em corpos verdes pré-conformados e encapsulados ou em corpos já sinterizados, para promover a densificação total. A pressão é aplicada por um gás inerte, geralmente nitrogênio ou argônio, em uma faixa de 100 a 300 MPa, enquanto a temperatura é elevada. Sob estas condições, a viscosidade do argônio comporta-se como a água, e a transferência de calor ocorre pela combinação de radiação e convecção. As três variáveis, temperatura, tempo e pressão, são parâmetros ajustáveis, que podem ser otimizados de acordo com o material. As maiores vantagens deste processo, comparado à sinterização normal, são que altas densidades podem ser alcançadas com adições mínimas de aditivos de sinterização<sup>[17]</sup>.

### 3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A caracterização dos materiais quanto à dureza, tenacidade e módulo de elasticidade, é necessária para definir suas propriedades, campos de aplicação, limites de uso e assim, melhor suprir a indústria moderna que requer materiais que resistam a exigências cada vez mais elevadas.

#### 3.4.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA

O conceito de resistência, de um modo geral, pode ser definido como a força de tensão necessária para quebrar as ligações atômicas de um material. A Eq. 1 é derivada da avaliação da resistência teórica sobre a tensão de carregamento, onde  $\sigma_c$  é a resistência teórica,  $E$  é o módulo de elasticidade,  $a_0$  o espaçamento interatômico e  $\gamma_s$  a energia de superfície de fratura<sup>1561</sup>.

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E \gamma_s}{a_0}} \quad (1)$$

A presença de defeitos, tais como trincas, poros ou inclusões resultam em concentração de tensões. Ao contrário dos metais e polímeros, em que as tensões são aliviadas por deformações locais próximas das trincas, nos materiais cerâmicos isto não ocorre<sup>1561</sup>; estas tensões, assim como trincas e microtrincas existentes, influenciam negativamente na resistência, tornando os materiais cerâmicos mais frágeis<sup>1601</sup>. No caso de vidros e de cerâmicas cristalinas densas, é estabelecido que defeitos superficiais nos corpos (trincas e microtrincas), são os principais responsáveis pela baixa resistência<sup>131</sup>. Em cerâmicas policristalinas, uma fonte comum de microtrincas é a diferença de coeficiente de expansão térmica entre as fases presentes no corpo. As tensões acumuladas são suficientes para darem início a pequenas trincas. Ataques químicos e a abrasão mecânica da superfície dos corpos são, em geral, outras fontes de desenvolvimento de trincas<sup>131</sup>.

A resistência pode ser medida por diferentes tipos de testes e formatos de corpos de prova, como ilustra a Fig. 14. Testes de resistência à tração são geralmente usados para caracterizar a resistência de metais dúcteis. Os materiais cerâmicos normalmente não são caracterizados por testes de tração devido ao alto custo e dificuldade de fabricação de corpos de prova (Fig. 14a) sem variações dimensionais e isentos de defeitos superficiais.

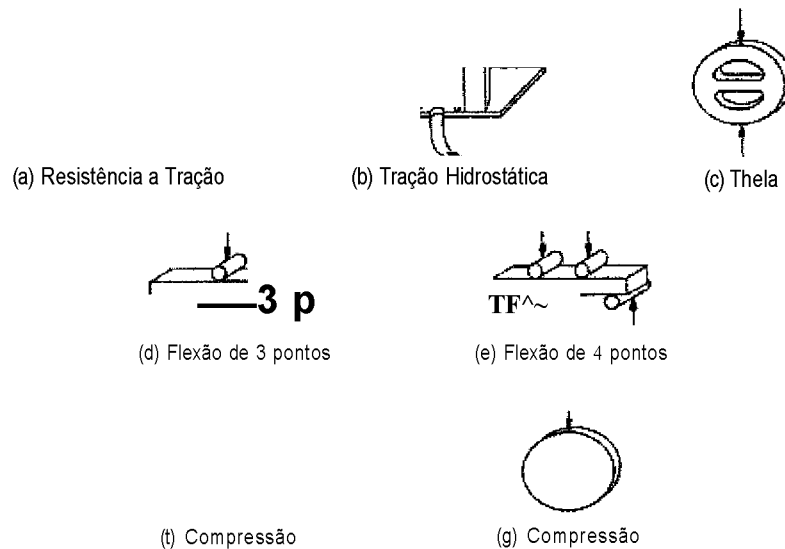


Fig. 14 - Esquema de diferentes testes de resistência<sup>[56]</sup>

O desempenho do material pode ser prejudicado já nas etapas iniciais do processamento<sup>[60]</sup>, e alguns fatores que podem influenciar os resultados de resistência à flexão<sup>[56]</sup>:

S presença e formato de poros: quanto menor a quantidade de poros e quanto mais esféricos eles forem, maior será a resistência do material;

S contornos de grão adjacentes aos poros e presença de trincas: causam falhas muito maiores que uma trinca ou poro isoladamente, pois não impõe resistência à propagação de trincas por falta de barreiras físicas nestas regiões;

S distância entre poros e entre poros e a superfície da amostra: poros próximos à superfície são nucleadores de trincas e diminuem a resistência do material;

^ presença de inclusões: as diferenças de formato, tamanho e propriedades elásticas e térmicas entre inclusões e matriz, afetam os resultados de resistência do material devido a gradientes de tensões formados da expansão ou retração do material durante o processamento;

S defeitos formados durante a preparação dos corpos de prova: geralmente as etapas de preparação de corpos de provas para ensaios de flexão envolvem corte e desbaste, os quais, podem induzir à formação de falhas nas superfícies. A remoção dos vértices de 90° e o polimento superficial do corpo de prova são etapas essenciais que devem ser realizadas com extremo cuidado, e visam minimizar nucleadores de defeitos na superfície.

A resistência de materiais cerâmicos é geralmente caracterizada por testes de flexão, Fig. 14 de e<sup>156</sup> Os corpos de prova podem ser de seção circular, quadrada ou retangular ao longo de seu comprimento. Estes tipos de corpos de prova são de fácil fabricação, baixo custo e maior confiabilidade.

O teste de flexão é realizado em máquinas de teste universal geralmente utilizada para ensaios de tensão e compressão. Como ilustrado na Fig. 14 d e e, o corpo de prova é apoiado em suportes e a carga é aplicada uniformemente no centro (ensaio de 3 pontos) ou em 2 pontos (ensaio de 4 pontos). A resistência à flexão é definida como a força de tensão máxima de fratura, e é também denominada de módulo de ruptura (MOR). A resistência à flexão de corpos de prova retangulares, os mais comuns, pode se calculada usando a Eq. geral (2) da tensão de flexão  $(S)^{\wedge \wedge}$ .

$$S = \frac{M_c}{I} \quad (2)$$

Onde: M é o momento, c a distância do eixo central à superfície a ser tencionada, e I o momento de inércia.

Para corpos de prova retangulares, algumas substituições são efetuadas na Eq. 2, conforme as Eq. 3 e 4:

$$\frac{bd^3}{12} \quad (3) \quad \text{e} \quad c = \frac{d}{2} \quad (4)$$

Onde: d é a espessura do corpo de prova e b a largura.

A Fig. 15 ilustra a derivação da Eq. 2 utilizada no cálculo da resistência em testes de flexão de 3 e 4 pontos para corpos de prova retangulares. Existem normas padronizadas como a MIL STD-1942<sup>(61)</sup> e a ASTM C328-56<sup>(62)</sup>, que detalham as condições dos testes e dos corpos de prova utilizados para testes de flexão<sup>156</sup>

As amostras para testes de flexão não necessitam seguir rigorosamente as características dimensionais padronizadas nas normas. Muitas vezes, há o interesse na determinação do limite de resistência à flexão de materiais com suas características de

fabricação, onde a rugosidade bruta e distorções dimensionais, decorrentes do processo, influenciam no comportamento real deste material. Neste caso, equações específicas devem ser desenvolvidas para o cálculo da resistência à flexão<sup>[61]</sup>

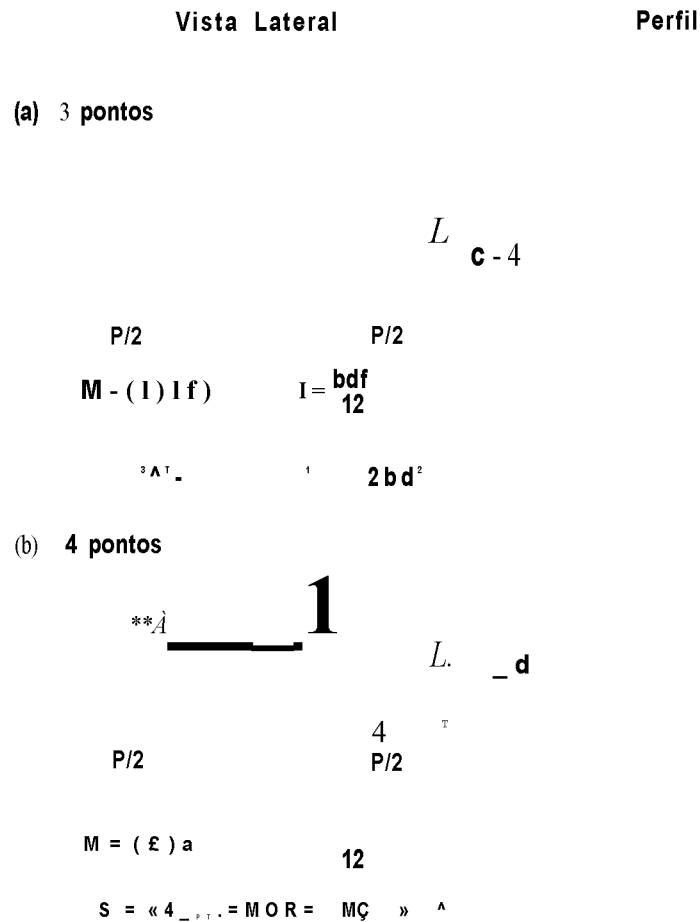


Fig. 15 - Derivação das equações de resistência à flexão, a) flexão em 3 pontos e b) flexão em 4 pontos<sup>[56]</sup>.

Os valores de resistência à flexão obtidos em ensaio de flexão em 3 pontos são de 10 a 20% superiores que os valores obtidos em ensaios de flexão de 4 pontos. A resistência à flexão em 4 pontos retrata com maior precisão a resistência do material, do que a resistência em 3 pontos, pois a tensão é aplicada em toda a área entre os dois pontos de aplicação da carga, Fig. 16. Assim, a probabilidade de se encontrar falhas de tamanho crítico é maior neste caso, do que quando a carga é aplicada em um único ponto<sup>[3156]</sup>

1

(a) 3 pontos

(b) 4 pontos

Fig. 16 - Comparação da distribuição de cargas para os testes de flexão em 3 e 4 pontos<sup>[56]</sup>.

Uma importante consequência da teoria de fratura frágil é que a resistência à fratura de um sólido frágil é naturalmente estatística; depende da probabilidade de um defeito ser capaz de iniciar fratura devido a aplicação de uma determinada carga. Várias são as teorias estatísticas desenvolvidas para resistência de materiais frágeis. Todas envolvem hipóteses sobre o número de defeitos críticos relacionados com o volume do corpo de prova e a área superficial. Observações diretas de defeitos que são prováveis de causar fratura sugerem que esta relação é alterada de um material para outro e provavelmente depende do método de fabricação e do tratamento após fabricação<sup>[31]</sup>.

Existem métodos mais sofisticados de determinação da resistência mecânica, como o método sônico; este requer corpos de prova mais simples de serem confeccionados, é um método não destrutivo, e apenas um pequeno número de amostras com faces paralelas são requeridos para a determinação do módulo de elasticidade.

#### 3.4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young (E) pode ser definido como a quantidade de energia necessária para produzir uma determinada unidade de deformação<sup>[31]</sup>.

Os materiais cerâmicos, geralmente, apresentam alto módulo de elasticidade e elevada dureza, mas são frágeis. A deformação plástica da maioria dos materiais cerâmicos, à temperatura ambiente, é praticamente desprezível<sup>[31]</sup>.

O módulo de elasticidade representa a força interatômica<sup>1</sup>, assim, quanto maior a força da ligação atômica do material, maior será a tensão necessária para aumentar o espaçamento interatômico. Materiais cerâmicos de caráter iônico possuem menor módulo de elasticidade que materiais predominantemente covalentes. Materiais compostos possuem módulo elástico intermediário entre os constituintes ou fases, e o valor do módulo de elasticidade pode ser estimado usando a regra das misturas, Eq. 5<sup>1561</sup>:

$$E = E_a E_b / (V_a E_b + V_b E_a) \quad (5)$$

Onde:  $E_a$  e  $E_b$  são os módulos dos constituintes;  $V_b$ , a fração volumétrica de um do constituinte  $b$  e  $E$ , o módulo resultante.

As propriedades elásticas são geralmente determinadas por 2 métodos. O primeiro, método quase-estático, é baseado nas medidas de tensão após aplicação de força mecânica. Onde o módulo de Young é medido pela aplicação de modos de tensão apropriados<sup>1631</sup>. O segundo, método dinâmico, pode ser realizado por duas técnicas: a técnica sônica, baseada na aplicação de uma força e detecção de vibrações de ressonância nos diferentes nódos; e a técnica ultrassônica, baseada na medição da velocidade do som em uma escala de frequência de megahertz<sup>1631</sup>. O método de velocidade ultrassônica é não destrutivo e muito preciso<sup>1641</sup>.

Existem alguns fatores que geralmente afetam o módulo de elasticidade, são<sup>1631</sup>:

- S densidade e estrutura dos poros: quanto menor a densidade e maior a irregularidade no formato dos poros, menor será o módulo de elasticidade, pois os poros não apresentam resistência à deformação causada pela aplicação de tensões;

- S orientação preferencial dos grãos;

- S macro e microtrincas e tensão residual;

- S fases secundárias em contorno de grão.

A temperatura também afeta o módulo de elasticidade. Quanto maior a temperatura, menor será o módulo, já que os espaçamentos interatômicos ficam maiores devido a

expansão térmica do material.

A lei de Hook define a proporcionalidade do estado elástico com a tensão aplicada considerando um corpo sujeito a um único componente de tensão,  $\sigma$ , conforme Eq. geral [3][56].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

Onde:  $E$  é o módulo de elasticidade e  $\varepsilon$  é a componente de deformação elástica resultante da tensão  $\sigma$ .

### 3.4.3 DUREZA

A dureza pode ser expressa numericamente como a medida da reação a um determinado tipo e intensidade de força imposta sobre um material. A dureza é uma função que relaciona o método de teste e a natureza dinâmica do processo de medida de acordo com diferentes cargas. Uma grande variedade de testes de dureza foram desenvolvidos: Teste de Risco (Mohs), *Phouging Test*, *Cutting Test*, Teste de Abrasão, Teste de Erosão, *Damping Test*, *Rebound Test* e Teste Estático de Identação<sup>[65]</sup>.

Exemplos de teste de dureza realizados para materiais frágeis, como os materiais cerâmicos, são os teste de impressão: Brinell, Meyer, Rockwell, Vickers, Knoop e Berkovich; a Fig. 17 apresenta o esquema de alguns tipos de identadores<sup>[65]</sup>.

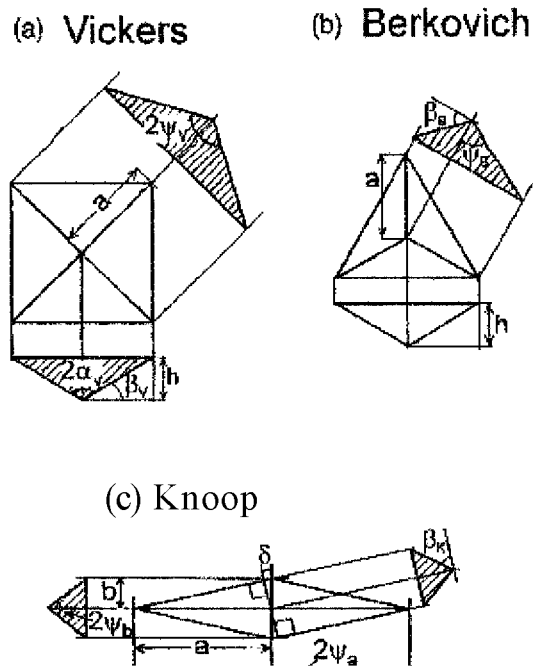


Fig. 17 - Esquema de tipos de indentadores utilizados em testes de dureza<sup>[65]</sup>

Os testes estáticos de indentação retratam claramente a natureza multifuncional e a falta de uma unidade única de dureza<sup>[65]</sup>, pois existem muitos métodos de ensaios, dependendo do tipo de indentador. O mais comum é em forma de uma pirâmide que é forçada sobre a superfície polida do material, Vickers.

O método de determinação de dureza por indentação Vickers para materiais frágeis, como as cerâmicas e os vidros, tornou-se muito difundido por: (i) poder ser realizado em amostras de pequenas dimensões; (ii) a preparação das amostras é relativamente simples, exigindo apenas o seu polimento para produzir uma superfície espelhada, plana e isenta de riscos; (iii) o indentador de diamante Vickers usado na produção da indentação é um item padrão usado em testes de dureza ou em máquinas de ensaio universal; (iv) ser um método rápido e de baixo custo<sup>[66][67]</sup>

A dureza Vickers é obtida quando uma pirâmide de diamante, de base quadrada com vértice de  $136^\circ$ , é forçada sobre a superfície de um corpo com uma certa carga<sup>[65]</sup>. As dimensões das diagonais da impressão remanescente e o valor da carga aplicada são substituídos na Eq. geral 7, para o cálculo da dureza Vickers<sup>[67][68]</sup>:

$$Hv = \frac{1,8544 P}{V-} \quad (7)$$

Onde:  $Hv$ , dureza Vickers (GPa);  $P$ , carga aplicada (N) e  $a$ , comprimento da diagonal de impressão Vickers (m).

Para materiais frágeis, como os cerâmicos, há relativa dependência entre a carga aplicada e os valores de dureza obtidos, conforme ilustra a Fig. 18. O ponto  $P_c$  do gráfico representa o término da dependência da dureza em função da carga aplicada. A escolha correta da carga aplicada ( $P_c$ ) no ensaio é de fundamental importância para que os resultados obtidos sejam representativos<sup>1661</sup>.

H. 1

Fig. 18 - Variação da dureza em função da carga aplicada ( $P$  é carga aplicada,  $P_c$  é carga crítica,  $H$  é dureza Vickers e  $H_c$  é dureza crítica)<sup>1661</sup>

Em testes de impressão, existem alguns parâmetros que afetam os valores de dureza: (a) tamanho de grão: quanto menor o tamanho de grão, maior a dureza devido ao bloqueio do indentador pelos contornos de grãos; (b) carga aplicada: se a carga for muito baixa, a impressão será muito superficial, ou seja, a dureza estará em uma região dependente da carga ( $P < P_c$ ); (c) temperatura: com o aumento da temperatura o material tende a se tornar dúctil; (d) pureza do material: impurezas podem causar aumento ou diminuição da dureza, dependendo da forma e estado em que se encontram; (e) superfície: a superfície deve estar

plana, polida e isenta de riscos; (f) porosidade: poros não exercem resistência ao penetrador, quanto maior a densidade, maior a dureza<sup>[65]</sup>

#### 3.4.4 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade, de um modo geral, é a capacidade que um material tem para absorver energia no regime plástico. Se a carga aplicada ao material for maior que seu limite de resistência, trincas são geradas de forma a aliviar a energia excessiva.

A concentração de tensões na extremidade de uma trinca é descrita em termos dos fatores de intensidade de tensão  $K_I$ ,  $K_{II}$  e  $K_{III}$ . Os números I, II e III, referem-se a direção de aplicação da carga em relação à trinca. Se a carga é perpendicular à trinca é denominado Modo I e é representado por  $K_I$ . Similarmente, cargas aplicadas em planos de cisalhamento são denominadas como Modo II e III e representadas, respectivamente, como  $K_{II}$  e  $K_{III}$ , conforme ilustrado na Fig. 19<sup>[56]</sup>.

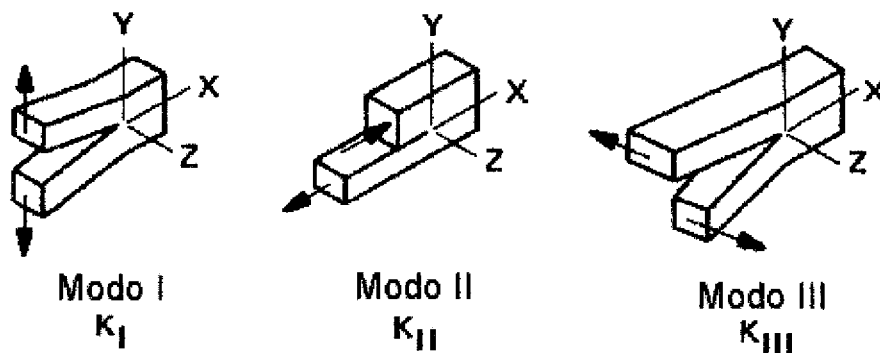


Fig. 19 – Esquema dos fatores de intensidade de tensão por vários modos de carregamento<sup>[56]</sup>.

O modo I é o mais utilizado para materiais cerâmicos. Dados experimentais de uma variedade de materiais tem sido obtidos por intensidade de tensão crítica,  $K_{Ic}$ . Este é o fator de intensidade de tensão no qual a trinca se propagará e induzirá à fratura. Também denominada como tenacidade à fratura<sup>[56]</sup>.

A tenacidade à fratura pode ser definida mais precisamente, como sendo a habilidade do material em resistir a propagação instável de trinca, quando submetido a um carregamento estático<sup>[69]</sup>.

A determinação da tenacidade à fratura por medidas do comprimento das trincas produzidas por impressão Vickers é largamente utilizada para determinação da tenacidade

de materiais cerâmicos<sup>1 11 11</sup>. O conceito da utilização das medidas das trincas para cálculo da tenacidade foi concebido por Palmqvist<sup>(67)</sup> E a impressão Vickers é utilizada como padrão de indentação, devido a sua facilidade de reprodução e por produzir nítidas trincas em superfícies cerâmicas.

Diferentes tipos de trincas podem ser geradas nos materiais frágeis pelo contato de um indentador, são cinco, os principais tipos de trincas, Fig. 20<sup>(72)</sup>:

Trinca Cônica: tipicamente gerada pelo carregamento elástico de indentadores esféricos ou pontiagudos; se propaga da superfície para o interior, com um ângulo característico em relação ao eixo de carregamento e uma trinca circular é formada na periferia do contato.

Trinca Radial: pode ser gerada por indentadores agudos, Vickers e Knoop, ou devido a carga excessiva de indentadores esféricos. Neste caso, há a formação de trincas paralelas ao eixo de carregamento.

Trinca Mediana: também se propaga paralelamente ao eixo de carregamento na forma de círculos ou segmentos circulares.

Trinca Half-Penny: é formada por indentadores Vickers. Durante o carregamento há a presença de uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca e, durante o descarregamento uma componente plástica, responsável pela propagação superficial da trinca.

Trinca Lateral: é gerada abaixo da zona de deformação e se propaga paralelamente ou próxima a superfície, tem formato circular.

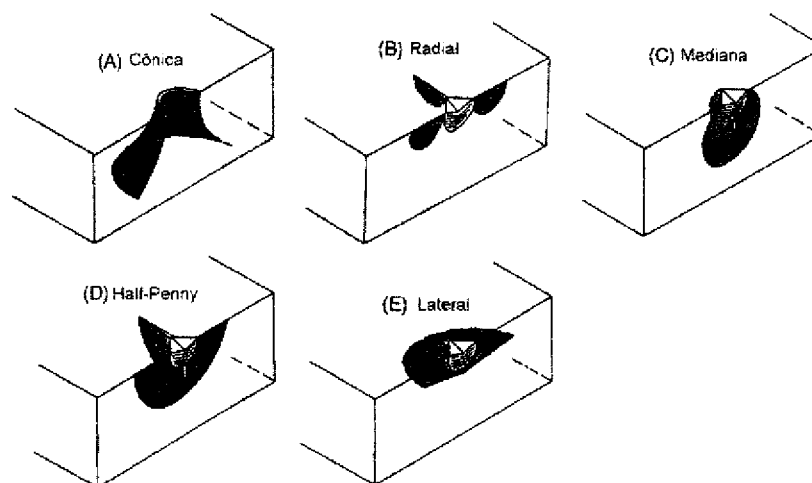


Fig. 20 - Tipos de perfil de trinca possíveis em ensaios de dureza'

Os diversos modelos de trincas causados por indentadores agudos, como Vickers e Knoop, são classificados em dois grupos básicos: radial/mediana (Half-Penny) e radial (Palmqvist)<sup>[73]</sup>. As trincas que se formam no plano mediano que contém o eixo de carregamento são chamadas de radial/mediana; e aquelas que se formam lateralmente, em planos quase paralelos à superfície de material, são denominadas trincas radiais ou Palmqvist. A Fig. 21 apresenta a geometria dos dois tipos<sup>[73]</sup>.

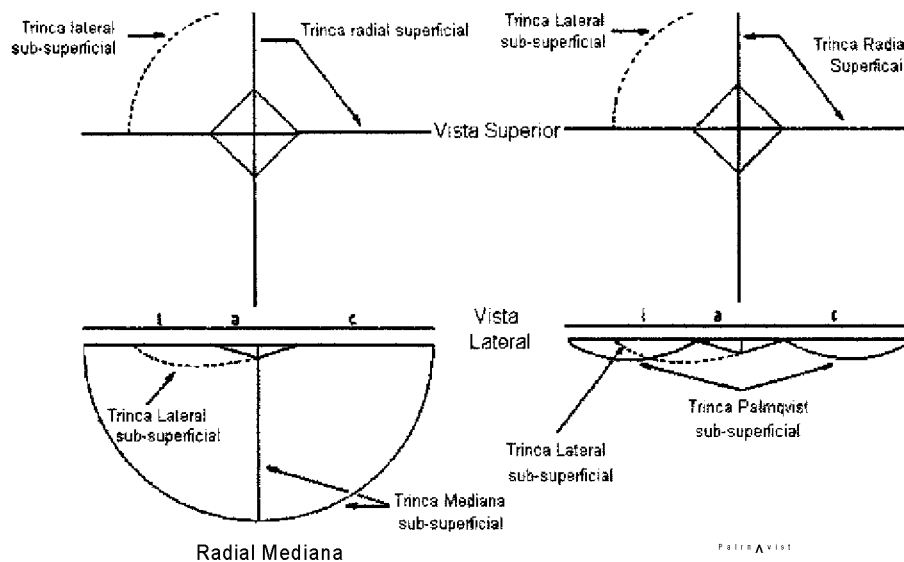


Fig. 21 - Perfil das trincas formadas por impressão Vickers<sup>[73]</sup>

Grande número de equações para cálculo de  $K_{Ic}$  é encontrado na literatura<sup>[65][66][67][71][72][74][75]</sup> e há divergências nos resultados obtidos pelas diferentes equações. A primeira seleção de uma equação é realizada a partir do tipo de trinca formada, que pode ser determinada pelas relações entre os valores experimentais da carga aplicada e os comprimentos das trincas e diagonais de impressão geradas após a indentação; as relações para as trincas tipo Palmqvist e Half-Penny são apresentadas na Tab. 5. Outra forma para determinação do tipo de trinca é a observação direta, em microscópio, após leve desbaste da superfície do corpo de prova indentado. Com o desbaste, uma fina camada superficial do corpo de prova é removida, e a observação da região próxima ao vértice da indentação é possível.

Tab. 5 - Condições para determinação do tipo de trinca em materiais frágeis<sup>[76]</sup>

Palmqvist	Half-penny
P/l independente da carga	$P/c^{3/2}$ é independente da carga
$\ln P \times \ln l$ linear, com coeficiente angular entre 0,5 e 1.	$\ln P \times \ln c$ linear, com coeficiente angular entre 1 e 2.
$c/a < 3$	$c/a > 3$

Onde: P é a carga aplicada; c, o comprimento da trinca; a, a semidiagonal da impressão e l, a somatória de a e c.

### 3.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

#### 3.5.1 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR

Uma propriedade de relevante conhecimento para materiais cerâmicos é o coeficiente de expansão térmica linear, pois determina as alterações dimensionais do material em função da temperatura.

Quando uma cerâmica policristalina ou a mistura de fases cristalinas e vítreas são aquecidas, e o coeficiente de expansão nas diferentes orientações cristalinas não for o mesmo ou, se as várias fases cristalinas tiverem diferentes coeficientes de expansão térmica, os diferentes grãos presentes terão contrações diferentes durante o resfriamento e trincas podem ocorrer, se a tensão de contração for liberada. Na prática, cada grão é restringido por grãos adjacentes e, microtrincas são desenvolvidas em quantidade proporcional à diferença de contração entre os grãos das diferentes fases<sup>[13][56]</sup>.

Em muitas aplicações os materiais cerâmicos são expostos a gradientes de temperatura. Um grande gradiente de temperatura ou a má combinação de comportamentos de expansão térmica entre dois materiais, como CMCs, pode resultar em tensões suficientes para fraturar ou deformar o material. Por este motivo, é de grande interesse que a mudança de volume nos materiais cerâmicos seja quantificada para assegurar a correta aplicação destes<sup>[77]</sup>.

Quando calor é fornecido para um material, ocorre uma mudança na temperatura, de  $T_1$  para  $T_2$ , com uma mudança correspondente no volume,  $V_1$  para  $V_2$ . Para descrever esta mudança é definido o coeficiente de expansão térmica volumétrica, ( $\beta_m$ , dos materiais através da Eq. 8<sup>[78]</sup>:

$$P_m = \frac{V - V_0}{V_0(T_2 - T_1)} \quad (8)$$

A definição correspondente, para a expansão térmica linear, ou unidimensional, é dada pela Eq. 9<sup>[78]</sup>:

$$a_m = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)} \quad (9)$$

Onde:  $L_1$  é o comprimento inicial;  $L_2$ , o comprimento final,  $T_1$ , a temperatura inicial e  $T_2$  é a temperatura final.

A dilatometria é o método mais utilizado para medir a expansão térmica linear de grande variedade de materiais<sup>[77]</sup> Existem normas padronizadas que ditam as condições dos ensaios de acordo com o tipo de material em análise; por exemplo a norma ASTM E831-81, para materiais sólidos<sup>[79]</sup>

### 3.5.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é a razão da passagem de calor, ou energia térmica, através de um material por unidade de dimensão e temperatura<sup>[56]</sup>.

O atrito entre uma ferramenta de corte e a peça usinada gera um gradiente de temperatura, e a velocidade com que o calor gerado é dissipado através da ferramenta de corte, é um dos fatores que ditam a vida útil desta. Quanto mais rápido o calor passar pelo material, menor é a probabilidade de tensões térmicas serem geradas. Portanto, cerâmicas que devem ter aplicação como ferramentas de corte precisam ter alta condutividade térmica<sup>[80]</sup>

A condutividade térmica pode ser calculada pelo produto dos valores de difusividade térmica, densidade e calor específico do material, obtidos experimentalmente. A equação geral (10) da difusividade é definida a seguir<sup>[82]</sup>:

$$K = Cp \cdot \rho \cdot k \quad (10)$$

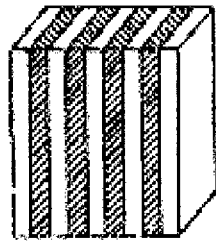
Onde:  $K$  é a condutividade térmica (W/mK);  $\rho$ , a densidade (kg/m<sup>3</sup>);  $Cp$ , o calor específico (J/kgK) e  $k$ , a difusividade térmica(m<sup>2</sup>/s).

Os principais transportadores de energia térmica são os fônons e a radiação. Altas condutividades são alcançadas em materiais que apresentam o mínimo de desordem estrutural; compostos por elementos de similar peso atômico e sem a presença de átomos em solução sólida<sup>^</sup>. A formação de solução sólida diminui a condutividade de materiais cerâmicos, uma pequena diferença no tamanho do raio iônico e distribuição eletrônica resulta em suficiente distorção da rede capaz de causar a diminuição da condutividade térmica<sup>[56]</sup>.

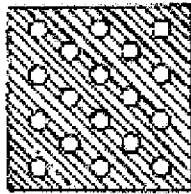
Além da temperatura, que tem forte efeito na condutividade térmica dos materiais cerâmicos; outros fatores também a afetam: dispersão de segundas fases; impurezas que não entram em solução sólida; porosidade; microtrincas e não cristalinidade; contornos e tamanho dos grãos.

O efeito da dispersão de segunda fase na condutividade varia dependendo da condutividade e distribuição de cada fase. A Fig. 22 apresenta esquematicamente várias distribuições de fases e lista exemplos de cada<sup>[56]</sup>

A configuração de dispersão descontínua em matriz contínua, Fig. 22b, é muito comum em materiais cerâmicos. Isto ocorre em sistemas, por exemplo, onde as impurezas presentes não formam solução sólida com a matriz. Neste caso, a condutividade térmica da fase principal domina o processo de transporte de energia térmica por ser a fase em maior proporção. Microestrutura similar a apresentada na Fig. 22b, ocorre em compósitos de matriz cerâmica com dispersões de whiskers ou particulados como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TíC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ , usados como ferramentas de corte para torneamento em metais<sup>[56]</sup>.

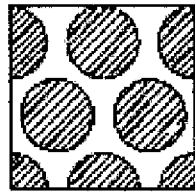


- Compósitos em camadas;
- Revestimento de ferramentas de cote;
- Revestimento de barreiras térmicas;
- Esmaltes ou vidrados.



- Impurezas dispersas;
- Microestrutura com duas fases;
- Compósitos com partículas dispersas;

(b)



- Microestrutura comum;
- Fases de contorno de grãos;
- Cerâmica ligada por fase vítrea.

Fig. 22 - Modelos de distribuição de segunda fase em materiais: a) camadas paralelas, b) matriz contínua com dispersão de partículas descontínuas e c) grãos grandes separados por uma fase contínua minoritária<sup>156</sup>

A porosidade é um caso especial de segunda-fase, como a porosidade fechada é um péssimo condutor de calor, provoca a redução da condutividade térmica do material.

A crescente competitividade no setor metalúrgico tem exigido velocidades de corte cada vez maiores para aumentar a produtividade, assim como o desenvolvimento de materiais (ferramentas de corte) que suportem o aumento da temperatura gerado por esse aumento da velocidade. Como os materiais utilizados para ferramentas de corte são aplicados em condições severas de temperatura e abrasão, torna-se fundamental o conhecimento de suas propriedades térmicas, como condutividade térmica, para que atendam as exigências do mercado. Quanto maior a condutividade térmica do material da ferramenta de corte, maior será a resistência ao choque térmico.

### 3.5.3 DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A difusividade térmica ( $k$ , m<sup>2</sup>/s) está relacionada, e é diretamente proporcional à condutividade térmica, como apresenta a Eq. 11<sup>[82]</sup>.

$$k = \rho \cdot C_p \cdot v \quad (ii)$$

Onde:  $K$  é a condutividade térmica;  $\rho$ , densidade e  $C_p$ , o calor específico.

Existem três mecanismos de condução de calor em sólidos. Estes podem coexistir mas, dependendo do tipo de material e da temperatura, um dos mecanismos predomina. São eles<sup>[31]</sup>:

- Condução por Elétrons: predominante nos metais, materiais que possuem elétrons livres;
- Condução por Fônons: predominante em materiais dielétricos;
- Condução por Fótons: importante nos sólidos dielétricos à medida que a temperatura aumenta.

Os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor nos materiais cerâmicos e, por serem facilmente espalhados por defeitos cristalinos, não são tão eficientes no transporte de calor como os elétrons livres. Por este motivo, os materiais cerâmicos são geralmente menos condutores de calor que os metais<sup>[69]</sup>.

Vários são os métodos de determinação da difusividade térmica em sólidos. Um método muito difundido é o que utiliza pulso de laser como fonte de calor. Durante o ensaio, um pulso de laser de alta energia incide na superfície da amostra termicamente estabilizada, e a variação da temperatura do corpo de prova é medida<sup>[31]</sup>.

A difusividade térmica é uma propriedade importante e está fortemente relacionada com a distribuição da temperatura no interior dos materiais<sup>[83]</sup>. Ferramentas de corte de cerâmica, devem possuir elevada difusividade térmica para que não sofram choque térmico durante o uso.

### 3.6 OXIDAÇÃO

A oxidação é um caso particular de reações heterogêneas do tipo gás-sólido. Pois envolve a reação de um sólido com moléculas de oxigênio,  $O_2$ . O processo de oxidação das cerâmicas, assim como dos materiais de engenharia em geral, é um caso típico de reação gás-sólido. O modelo mais simples para representar este tipo de reação é a interação entre uma partícula sólida em um fluxo de gás<sup>[84][85]</sup>

Uma reação genérica que envolve um sólido e um gás, pode ser escrita conforme a Eq. 12<sup>[84][85]</sup>.



Onde:  $b, c, t$  são os coeficientes estequiométricos.

Existem 5 tipos de reações gás-sólido<sup>[84][85]</sup>:

Tipo I:	gás + reagentes sólidos $\rightarrow$ gás + produtos sólidos
Tipo II:	gás + reagentes sólidos $\rightarrow$ produtos sólidos
Tipo III:	reagentes sólidos $\rightarrow$ gás + produtos sólidos
Tipo IV:	gás + reagentes sólidos $\rightarrow$ produtos gasosos
Tipo V:	reagentes sólidos $\rightarrow$ produtos gasosos

Estes tipos de reações podem envolver as seguintes etapas<sup>1 2</sup>.

- transporte de massa do reagente gasoso para a superfície externa da partícula sólida;
- difusão do reagente gasoso através da camada de produto formado;
- absorção do reagente gasoso sobre a superfície do reagente sólido;
- desorção do produto gasoso da superfície da matriz sólida;
- difusão do produto gasoso através dos poros da matriz sólida;
- transporte de massa do produto gasoso da superfície externa do sólido para o interior do fluxo de gás.

Estas etapas podem ocorrer, muitas vezes, simultaneamente e podem ser acompanhadas de transferência de calor (endotérmico ou exotérmico) e de mudanças estruturais, causando a fragilização do material em questão devido a formação de microtrincas, por exemplo<sup>[86]</sup>

A maior parte das aplicações das cerâmicas à base de alumina ocorre em atmosferas oxidantes e em elevadas temperaturas. A alumina por ser um óxido, tem elevada inércia química e não reage em ambientes oxidantes, tanto à temperatura ambiente como em altas temperaturas. Entretanto, o mesmo não ocorre com os carbetos refratários (ZrC, HfC, TaC, ZrC, TiC e NbC) que, apesar de possuírem relevantes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas; em ambientes oxidantes suas excelentes propriedades mecânicas podem ser reduzidas devido à baixa estabilidade química<sup>[86][87][88][89][90][91][92][93][94][95]</sup>. Por este motivo, o estudo da resistência à oxidação de compósitos envolvendo carbetos refratários é fundamental.

Os métodos mais utilizados para avaliação do comportamento de materiais sob ação da temperatura em ambientes oxidantes são análises termo-gravimétricas, ATG. Esta técnica pode ser realizada separadamente ou em conjunto com outras técnicas, como análise termo-diferencial (ATD) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)<sup>[84]</sup> dependendo do tipo de informações requeridas. A análise termo-gravimétrica permite avaliar variação de massa do material à medida que o tempo e a temperatura aumentam, sendo possível também, avaliar a cinética das reações envolvidas<sup>[84]</sup>.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados: os materiais usados neste trabalho, sua caracterização e processamento para obtenção de corpos de prova; e descritos os métodos de análise utilizados para a caracterização, tanto destas matérias primas, como dos corpos de prova.

##### 4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas particuladas para a obtenção das composições de interesse:

- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AlcoaA16SG);
- NbC (Hermann C. Starck);
- $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Merck).

##### 4.2 ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

Impurezas presentes nas matérias primas ou adquiridas durante o processamento, dependendo das proporções, afetam significativamente a microestrutura das cerâmicas. Durante a sinterização estas impurezas podem precipitar nos contornos de grão e/ou inserir defeitos na estrutura da rede cristalina, influenciando as propriedades dos corpos cerâmicos. Por este motivo, foram determinadas as impurezas dos pós de OC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  e NbC, e o teor de carbono do pó NbC.

Os pós de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e NbC foram caracterizados quanto ao teor de impurezas metálicas por análise de espectroscopia semiquantitativa. A porcentagem de impurezas na alumina e no carbeto de nióbio são de 0,1% e 0,5%, respectivamente. As impurezas em maior quantidade são: Ca (350 ppm) e Mg (300 ppm) na alumina e; P e Zn (1500 ppm, cada) e Fe e Al (800 ppm, cada), no carbeto de nióbio.

O teor de carbono do NbC foi determinado pela técnica analítica de fusão em atmosfera de oxigênio, com determinação do carbono via radiação infravermelho (Leco CSC244). A quantidade de carbono no NbC é de 11,71% em peso. Assumindo a razão estequiométrica de nióbio-carbono igual a 1, a quantidade nominal de carbono é de 11,44%, portando admite-se que a quantidade de carbono livre seja de 0,27% em peso.

O pó de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , da Merck possui 99,9% de pureza, segundo o fabricante.

### 4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A distribuição dos tamanhos de partículas permite avaliar o grau de compactação e a reatividade/sinterabilidade de sistemas particulados. Pois, considerando que o diâmetro e a área das partículas interfere na cinética de reação e/ou difusão; quanto menor o tamanho das partículas, menores as temperaturas em que a sinterização ocorre. Um caso extremo, da influência do tamanho das partículas na temperatura de sinterização, são os nanocompósitos. Partículas nanométricas de alumina, sintetizadas a 1350 °C atingem a mesma densidade final (98% DT), que partículas micrométricas de alumina, sinterizadas a 1500 °C<sup>[97]</sup>.

Recentes avanços em instrumentação tem aumentado a precisão e diminuído o tempo envolvido nas análises. A exatidão das análises de tamanho de partículas depende, todavia, da preparação da amostra, formato da partícula e técnica utilizada<sup>[41]</sup>. A dispersão do material em um líquido pode reduzir a concentração e o tamanho dos aglomerados. Contraditoriamente, a aglomeração pode ocorrer em suspensões de partículas bem dispersas se a técnica de análise for demorada<sup>[41]</sup>. Considerando estas observações, a técnica de difração de laser foi utilizada para determinação da distribuição de partículas, tanto das matérias primas, como das composições, por ser uma técnica rápida e precisa.

Esta técnica consiste em incidir um feixe de luz colimada às partículas dispersas em líquido, causando a difração da luz quando o feixe atinge as partículas. A intensidade da luz difratada é proporcional ao quadrado do tamanho da partícula. Geralmente é utilizado laser de He-Ne como fonte de luz. O resultado independe da densidade das partículas, o que permite análise de misturas de pós, e não apenas de pós monofásicos. Neste trabalho, foi utilizado analisador de tamanho de partículas por difração de laser (Cilas 1064) e um estudo de defloculação dos pós em água com três tensoativos diferentes foi realizado. Dentre os três tensoativos, Dispersai, Disperlan e detergente comum, a utilização de 4 gotas de Disperlan em 20 ml de suspensão aquosa gerou resultados reprodutivos e confiáveis.

#### 4.4 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Uma análise complementar aos dados de distribuição do tamanho de partículas é a análise de área de superfície específica. A área de superfície específica é a área superficial das partículas, por unidade de massa ou volume do material, e permite avaliar a reatividade do pó. Pois, quanto maior a área de superfície específica de um pó, maior é a sua reatividade. É geralmente determinada pela adsorção física de um gás ou pela adsorção química de um corante, por exemplo, azul de metileno<sup>141</sup>.

A adsorção física de um gás em temperatura criogénica pode ser usada para determinar a área de superfície específica de pós cerâmicos. Substâncias sólidas, como as partículas de um pó cerâmico, possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície. Pequenas moléculas de gás podem ser adsorvidas formando uma camada de menos de 2 nm na superfície dos pós, e o volume de gás adsorvido pode ser calculado da isoterma de adsorção. Que relaciona o volume de gás adsorvido à pressão e temperatura constantes, com a massa de pó analisada<sup>141</sup>.

Neste trabalho, a determinação da área de superfície específica de pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NbC foi realizada em equipamento Micromeritics AS AP 2010 versão 4.0. Que aplica o método BET (Brunauer, Emmett e Teller)<sup>141</sup> para determinação da área de superfície específica.

#### 4.5 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS E NOMENCLATURA

Para o estudo da influência de adições de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas propriedades do compósito alumina-carbeto de nióbio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC, foram processadas quatro misturas de pós. Fixou-se a quantidade de NbC em 20 % em massa e variou-se a quantidade de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação à alumina, de acordo com a fórmula geral (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x %)-NbC 20%, onde x = 0; 0,5; 1 e 3% em massa.

As composições foram preparadas de acordo com as seguintes proporções: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC 20%; (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5%)-NbC 20%; (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%)-NbC 20% e (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%)-NbC 20%, que receberam as denominações: AN, A05YN, A1YN e A3YN, respectivamente. A Tabela 6 apresenta as composições estudadas e suas nomenclaturas. Como base de comparação de dados foi utilizada a alumina sem aditivos, denominada de A. Com o intuito de facilitar a referência ao pó A, este também será chamado de composição.

Tab. 6 - Composições estudadas e respectivas nomenclaturas.

Composições	Nomenclatura
$Al_2O_3$	A
$Al_2O_3$ -NbC 20%	AN
$(Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ 0,5%)-NbC 20%	A05YN
$(Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ 1%)-NbC 20%	A1YN
$(Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ 3%)-NbC 20%	A3YN

#### 4.6 PROCESSAMENTO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Os pós de  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  e NbC foram pesados nas devidas proporções e moídos em moinho de alta energia (Attritor) por 4 horas, com esferas e haste de  $Al_2O_3$ , jarro de polietileno e álcool isopropílico, como meio de moagem. O uso de álcool isopropílico, evita a formação de ligações fortes, do tipo pontes de hidrogênio, geradas pela água, responsáveis pela formação de aglomerados fortes, e que interferem na compactação dos pós e na sinterização dos corpos de prova. As misturas foram: peneiradas (# 325 mesh), para evitar a contaminação do pó com pedaços ou lascas provenientes das esferas de moagem; secadas em rotoevaporador, que possibilita a recuperação do álcool utilizado na moagem, e minimiza a formação de aglomerados fortes; mantidas em estufa a 110 °C, por 24 horas; peneiradas (# 80 mesh) e homogeneizadas em misturador tipo túrbula por 10 min. O pó de  $Al_2O_3$ , sem aditivo não sofreu qualquer processamento.

Para avaliação das propriedades dos compósitos, os pós de partida foram conformados por prensagem uniaxial, a 50 MPa, seguido de prensagem isostática a frio, a 200 MPa. Diferentes tipos de geometria de corpos de prova foram necessários para avaliação das propriedades de interesse. A Tabela 7 apresenta um quadro com as dimensões, finalidades e respectivas nomenclaturas de cada tipo de corpo de prova; a Fig. 23, apresenta os tipos de corpos de prova utilizados neste trabalho.

Tab. 7 - Nomenclaturas, dimensões e finalidades de cada tipo de corpo de prova.

Nomenclatura	Dimensões (mm)	Finalidade
Tipo I	0 7	dilatometria / coeficiente de expansão térmica linear
Tipo II	0 14	tamanho de grão / dureza / tenacidade a fratura / perfil de trinca / oxidação
Tipo III	10 x 60 x 6	módulo de elasticidade
Tipo IV	10 x 60 x 40	difusividade térmica

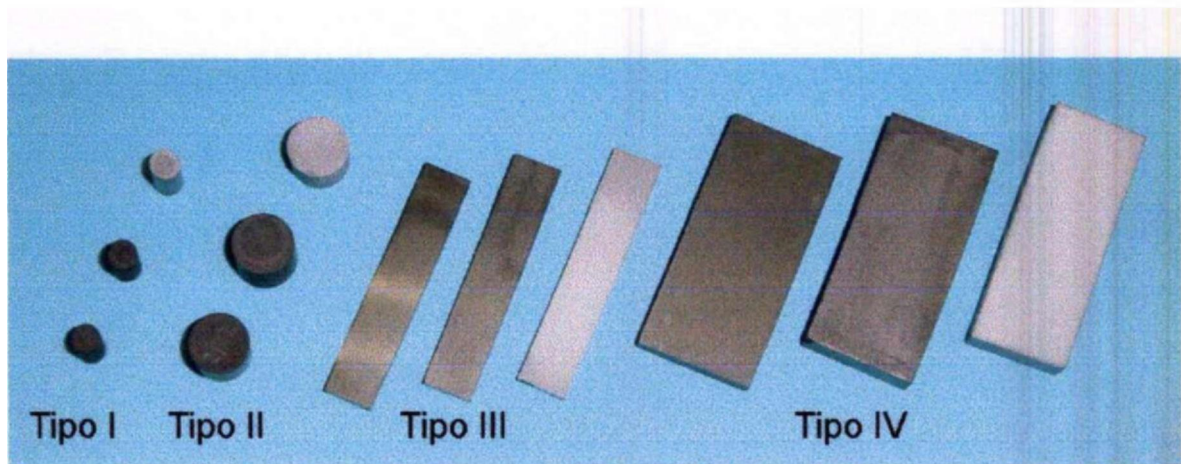


Fig.23 - Tipos de corpos de prova: I) 0 7 mm, II) 0 14 mm, III) 10 x 60 x 6 mm e IV) 10 x 60 x 40 mm.

A densidade dos corpos de prova após conformação é aproximadamente 59 % da densidade teórica. A densificação de corpos cerâmicos de materiais particulados ocorre quando estes são aquecidos em condições e temperaturas adequadas. Para cada tipo de material são necessários estudos para determinação das melhores condições de tratamento térmico. Este processo de densificação de corpos cerâmicos é tecnicamente denominado como sinterização.

## 4.7 SINTERIZAÇÃO

Neste trabalho, a sinterização dos corpos de prova foi realizada por dois processos distintos: dilatométrica e sinterização em forno resistivo de grafite. O primeiro, permite determinar as condições mais adequadas para a sinterização do compósito e, o segundo, para obtenção de corpos de prova maiores, utilizados na caracterização física, mecânica e térmica.

### 4.7.1 SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO

A técnica de dilatométrica permite avaliar os efeitos da temperatura na variação dimensional de corpos de prova pré compactados. A correlação entre densidade, fases presentes e microestrutura do material após a sinterização, em conjunto com os dados obtidos por dilatométrica, permite traçar a curva de sinterização mais adequada para cada tipo de material.

As dimensões dos corpos de prova utilizados em dilatômetro (Netzch Dil 402 E/7) são limitadas pelo tamanho do porta amostra. São utilizados corpos de prova Tipo I, com 7 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento.

Os estudos de densificação e cinética de sinterização, foram realizados em dilatômetro, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min e patamar a 1750 °C/15 min., em fluxo contínuo de argônio.

### 4.7.2 SINTERIZAÇÃO EM FORNO RESISTIVO DE GRAFITE

Determinado o tratamento térmico mais adequado, os corpos de prova, Tipos II, III e IV, foram sinterizados em forno resistivo de grafite (Nukem) nas seguintes condições: taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min e patamar a 1750 °C/15 min., em fluxo contínuo de argônio. O procedimento adotado para preparação e caracterização dos corpos de prova é apresentado de forma simplificada na Fig.24. Os corpos sinterizados forneceram material para a caracterização e determinação de algumas propriedades dos compósitos, conforme apresentado na Tabela 7, seção 4.6.

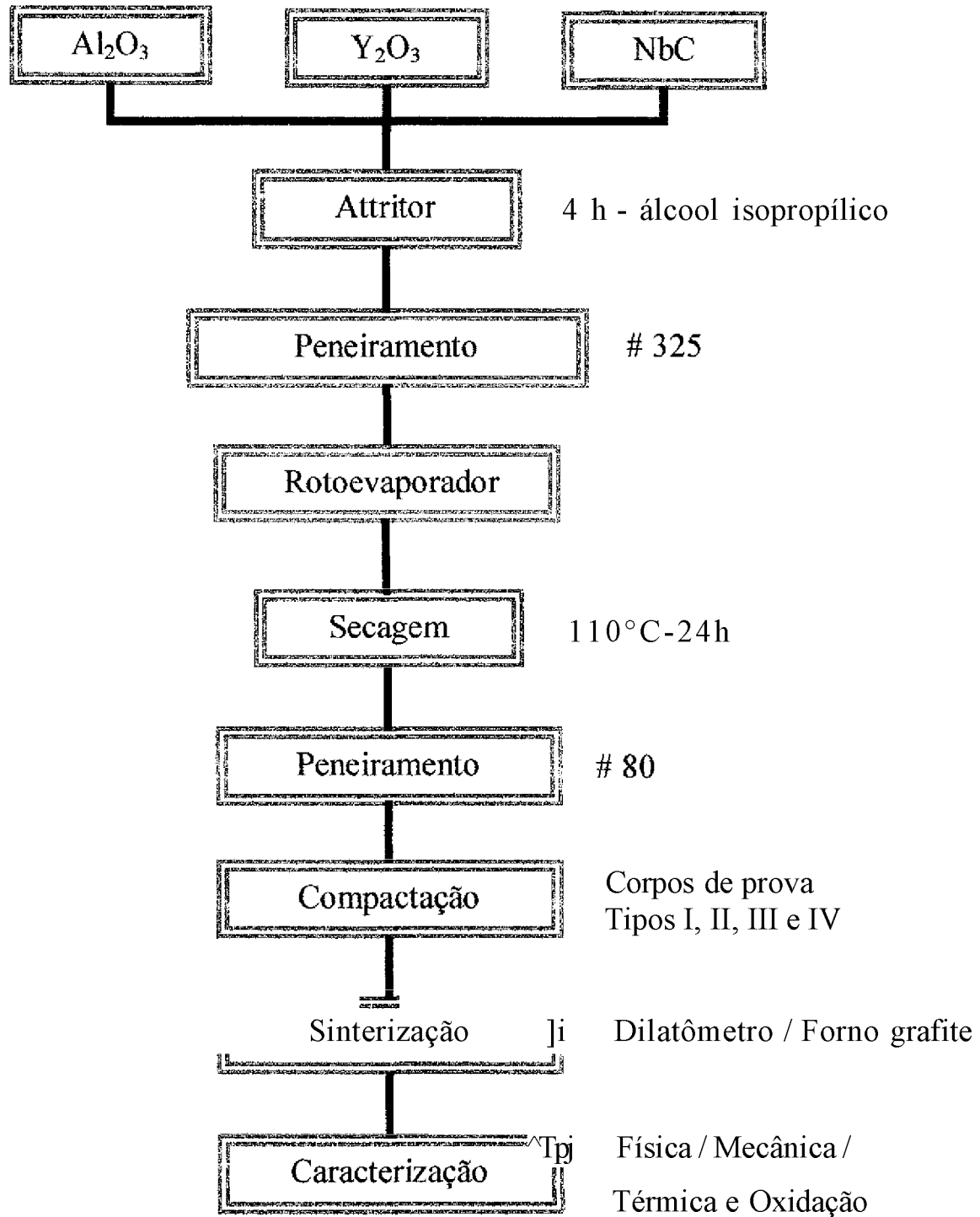


Fig. 24 - Fluxograma da rota de processamento dos pós e caracterização dos corpos de prova.

#### 4.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

A seleção dos materiais para uma aplicação depende de suas propriedades, nas possíveis condições de uso. Supondo que o compósito  $Al_2O_3$ -NbC tenha aplicação como ferramenta de corte, é necessária a sua caracterização em relação a: dureza, tenacidade à fratura, módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica linear, difusividade e condutividade térmica e resistência à oxidação. Além, de outras caracterizações intrinsecamente correlacionadas a estas, como: densidade, fases presentes, distribuição da segunda fase na matriz, tamanho de grão; antes de serem efetuados testes de uso.

##### 4.8.1 DENSIDADE

As densidades teóricas dos compósitos foram calculadas pela regra das misturas, Eq.13, onde:  $p_u$  a densidade teórica da mistura,  $p_i$  a densidade de cada composto e  $v_i$ , a fração volumétrica de cada composto<sup>[356]</sup>.

$$P_t = \sum P_i \cdot V_i \quad (13)$$

Foram realizados dois cálculos de densidade teórica. Um para os corpos de prova a verde e outro para os corpos de prova sintetizados. Há uma pequena diferença entre a densidade teórica para os compósitos contendo ítria (A05YN, A1YN e A3YN), antes e após a sinterização. Pois a ítria, em quantidades superiores a 10 ppm<sup>[19][23][98]</sup>, reage com a alumina, em temperaturas superiores a 1500 °C, formando a fase Y3Al5O12, YAG. A proporção de ítria adicionada na alumina nos compósitos A05YN, A1YN e A3YN é de 5000, 10000 e 30000 ppm, respectivamente. Para o cálculo da quantidade de YAG formado, considerou-se a reação completa da ítria em YAG, como é esperado a partir de difração de raios X. A quantidade de 10 ppm de ítria que entra em solução sólida na alumina foi desconsiderada no cálculo, pois representa menos de 0,2 % da massa total, não influenciando significativamente nos cálculos. As densidades antes do tratamento térmico são 4,4180, 4,4211 e 4,4355 g/cm<sup>3</sup> e, após a sinterização são 4,4185, 4,4236 e 4,4386 g/cm<sup>3</sup>, para os compósitos A05YN, A1YN e A3YN, respectivamente.

As medidas de densidade aparente foram realizadas pelos métodos geométrico e hidrostático (Archimedes), Eq. 14<sup>[56]</sup>, usando balança analítica (Mettler H315).

$$P = \frac{Ms}{Mu - Mi} * Ph_o \quad (14)$$

onde: Ms, Mu e Mi são massa seca, massa úmida e massa imersa, respectivamente e  $Ph_o$  é a densidade da água, na temperatura do ensaio.

#### 4.8.2 FASES CRISTALINAS

Para a análise das fases presentes nos corpos de prova sinterizados, estes foram cortados transversalmente, utilizando-se disco diamantado em cortadora de alta velocidade (Isomet 2000), de maneira a se obter resultados de uma área interna representativa dos corpos de prova; abrangendo regiões desde a superfície até o centro do corpo de prova. E não somente da superfície do corpo, que pode conter concentrações químicas e de defeitos, diferentes em relação ao volume.

Na técnica de difração de raios X, DRX, o feixe de raios X, com um determinado comprimento de onda,  $X$ , ao incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo são excitados e vibram na mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando, emitem raios X em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente. Ocasionalmente o espalhamento do feixe incidente de raios X em todas as direções. Entretanto, quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorre interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros<sup>169]</sup>

A reflexão, ou interferência construtiva, ocorrerá apenas quando a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $X$ . A condição para que a reflexão, ou difração, ocorra obedece a Eq. 15, denominada de Lei de Bragg<sup>[69[4]</sup>, e os ângulos para os quais ocorre a difração são chamados de ângulos de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

onde:  $X$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X;  $d$ , o espaçamento entre os planos cristalinos;  $\theta$ , o ângulo de incidência do feixe de raios-X e  $n$ , um número inteiro e positivo.

A identificação das fases cristalinas é efetuada por comparação dos espaçamentos,  $d$ , e das intensidades relativas dos feixes difratados obtidos experimentalmente, com referência a materiais com estes dados já conhecidos. Este processo de comparação pode ser feito manualmente ou com programa próprio, em equipamentos modernos. Fases em quantidades iguais ou superiores a 1% em volume podem ser detectadas quando as fases estão randomicamente orientadas e as linhas de difração das diferentes fases são claramente distinguíveis do background<sup>[4]</sup>.

As análises de DRX, foram realizadas em equipamento Rigaku DMAX-2000, utilizando radiação Cu K $\alpha$ , com filtro de Ni, no intervalo de  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$

#### 4.8.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Com o objetivo de verificar a distribuição das fases secundárias na matriz de alumina, observou-se os compósitos em microscópio óptico marca Olympus ATM II. A preparação dos corpos de prova envolveu as etapas de materialografia tradicional, de forma a produzir uma superfície plana e espelhada. Os corpos de prova sofreram: corte transversal com disco diamantado em cortadora de alta velocidade (Isomet 2000); embutimento a frio em resina acrílica; desbaste em placa de vidro utilizando carvão de silício (# 1000 mesh) como meio abrasivo; polimento em politriz automática (Buehler Motopol 2000) com suspensões de diamante de granulometrias de 15,6 e 1  $\mu\text{m}$ .

Devido a grande diferença de reflexão de luz entre a alumina e as fases secundárias, a observação por esta técnica mostrou-se simples e rápida, embora a resolução não seja excelente.

#### 4.8.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microestrutura dos corpos de prova foi observada em microscópio eletrônico de varredura, MEV, marca Philips XL30.

A preparação dos corpos de prova para análise envolve as etapas iniciais de materialografia tradicional, descritas na seção anterior e, para evidenciar os contornos de grão da matriz de alumina, foi realizado ataque térmico. Para realização deste tratamento térmico, os corpos de prova foram dispostos em tubo de alumina fechado em uma das extremidades e foi feito vácuo mecânico. A 1550  $^\circ\text{C}$  o tubo, contendo os corpos de prova, foi introduzido no forno tubular, permanecendo por 20 min. Após o ataque as amostras

foram recobertas com ouro, em sputtering (Balzers Union SCD 040), e coladas com cola de prata em suportes específicos para MEV.

Das micrografias de MEV obtidas por elétrons secundários, foram feitas medidas do tamanho de grão da alumina. A distribuição do tamanho de grãos foi calculada pelo programa de análise de imagens QuantikW<sup>TM</sup>. Este programa utiliza como base de cálculo a estatística de perímetro médio dos grãos.

#### 4.8.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nesta seção são descritos os métodos de análise das seguintes propriedades mecânicas: dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade.

##### 4.8.5.1 Dureza e Tenacidade à Fratura

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas pelo método de análise das trincas e diagonais de impressões produzidas por indentações tipo Vickers, utilizando durômetro (LECO LV700 AT) com carga de 50 N à temperatura ambiente. A determinação de carga crítica aplicada no ensaio, 50 N, foi determinada anteriormente<sup>110</sup>.

O comprimento das trincas e semi-diagonais das indentações foram obtidas em microscópio óptico Olympus ATM III acoplado a um analisador de imagens Leica Quantimet 600 HR. A Figura 25 apresenta um esquema de impressão Vickers e as medidas realizadas.

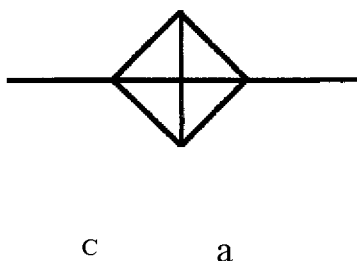


Fig. 25 - Esquema de uma indentação Vickers, onde: a = comprimento da semi-diagonal de impressão; c = comprimento da trinca + semi-diagonal de impressão e l é o comprimento da trinca.

O método de determinação de tenacidade por indentação Vickers para materiais frágeis, como as cerâmicas e os vidros, tornou-se muito difundido por: ser realizado em amostras de pequenas dimensões; a preparação das amostras ser relativamente simples; o indentador de diamante, tipo Vickers, ser um item padrão usado em testes de dureza ou em máquinas de ensaio universal; na maioria dos casos, o comprimento das trincas pode ser medido opticamente sem qualquer dificuldade; e por ser um método rápido e de baixo custo<sup>[65][66][67]</sup>. Um exemplo de indentação Vickers analisada por microscopia óptica é apresentada na Fig.26.

Figura 26 - Micrografia óptica de indentação Vickers no compósito.

Os valores de dureza Vickers foram calculados de acordo com a Eq. 7, seção 3.4.3:

$$H_v = \frac{1,8544 P}{2a^2} \quad (7)$$

onde:  $H_v$ , dureza Vickers (Ga);  $P$ , carga aplicada (N) e  $a$ , comprimento da semi-diagonal de impressão Vickers (m).



#### 4.8.5.2 Módulo de Elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade dos materiais permite avaliar a força necessária para separar os átomos constituintes dos materiais. Portanto, os valores de módulo de elasticidade,  $E$ , estão diretamente relacionados à resistência dos materiais à aplicação de uma força externa<sup>131</sup>.

O módulo de elasticidade dos compósitos foi determinado por análises dinâmico-mecânicas, em equipamento DMA 242 Netzsch. Os ensaios são semelhantes aos testes de flexão em 3 pontos e foram realizados nos corpos de prova Tipo III não retificados e retificados em retificadora plana de precisão, Mello P25, com disco adiamantado Winter D91, Ra 4,5 - 1,5  $\mu\text{m}$ . O esquema do equipamento DMA é apresentado na Fig. 27.

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica na qual o módulo de elasticidade de um corpo de prova, sobre uma carga oscilante, é monitorado em função do tempo, temperatura ou frequência de oscilação, podendo este estar em atmosfera controlada. Quando um corpo de prova é sujeito a uma força, este pode se comportar de diferentes formas. Uma grande força, aplicada repentinamente, geralmente ocasiona a quebra do material, mas pequenas forças irão deformá-lo. Para materiais que possuem deformação somente no regime elástico, como os compósitos estudados, a lei de Hook é válida e a tensão é proporcional à deformação. Análises em DMA são muito precisas, gerando dados com erro associado de aproximadamente 1%.

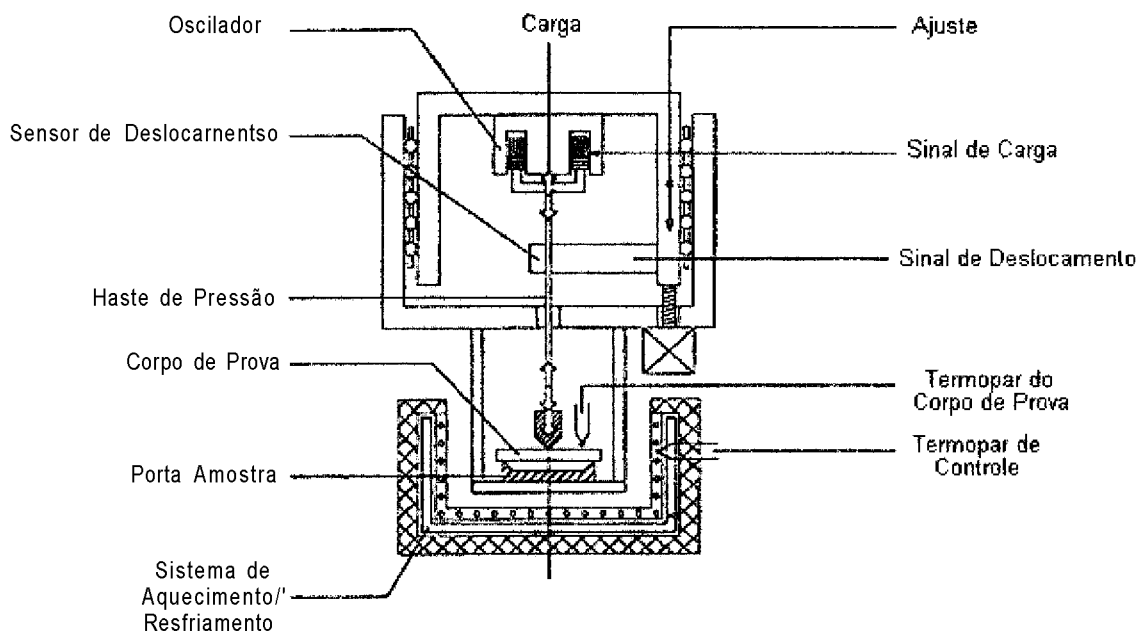


Fig. 27 - Esquema de equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA).

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é determinado pela quantificação da deflexão decorrente da aplicação de cargas oscilantes, por um punção normal à superfície do corpo de prova apoiado em dois pontos, conforme o modelo exagerado apresentado na Fig. 28, dentro do limite elástico do material, de acordo com a seguinte Eq. 18:

$$E = \frac{JL}{4bh'a} \quad (18)$$

onde:  $E$  é o módulo de elasticidade;  $L$ , o comprimento do corpo de prova;  $b$ , a largura do corpo;  $h$ , a espessura da amostra;  $F$ , a força dinâmica e  $a$ , a amplitude utilizada no ensaio.

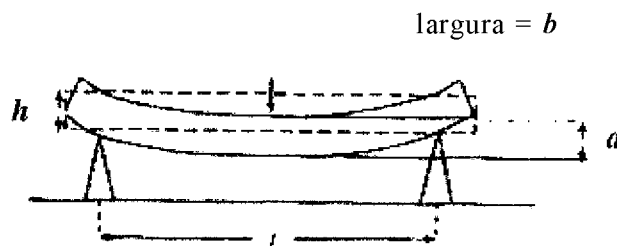


Fig. 28 - Modelo exagerado de deformação de um material cerâmico durante o ensaio em DMA<sup>[56]</sup>.

#### 4.8.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades físicas que determinam a utilização de materiais cerâmicos quando estão diretamente relacionadas com as mudanças de temperatura<sup>[3]</sup>, são chamadas de propriedades térmicas. As propriedades térmicas de grande interesse para as cerâmicas de engenharia são: a capacidade térmica (quantidade de energia térmica necessária para aumentar a temperatura), coeficiente de expansão térmica (mudança da dimensão linear ou volumétrica por variação da temperatura) e condutividade térmica (quantidade de calor conduzida através de um material por unidade de temperatura)<sup>[31]</sup>. E correlacionada a condutividade térmica está a difusividade térmica.

Nesta seção são discutidos os métodos experimentais de determinação da coeficiente de expansão térmica, difusividade térmica e condutividade térmica dos compósitos em estudo.

##### 4.8.6.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

Expansão térmica é o termo geral usado para descrever as mudanças dimensionais que ocorrem com a maior parte dos materiais com o aumento da temperatura. Os dados de expansão térmica são geralmente descritos em termos de coeficiente de expansão térmica linear,  $\alpha$ , como na Eq. 9 (seção 3.5.1). Sendo expresso em  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

$$\alpha = \frac{l_f - l_i}{l_i (T_f - T_i)} \quad (9)$$

onde:  $l_i$  é o comprimento inicial do corpo de prova;  $l_f$ , comprimento final;  $T_i$ , a temperatura inicial e  $T_f$ , a temperatura final.

Uma importante consequência prática da influência da temperatura no coeficiente de expansão é que para muitos óxidos é incorreto o uso de dados de coeficiente de expansão para temperatura ambiente, sendo geralmente utilizadas tabelas que contém os valores de coeficiente de expansão térmica para uma faixa larga de temperatura.

Os coeficientes de expansão térmica linear dos corpos de prova Tipo I, foram determinados pela técnica de dilatométrica, conforme a norma ASTM E831-81<sup>[79]</sup>, em um dilatômetro marca Netzsch - modelo 402 E/7, com taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 1000  $^{\circ}\text{C}$ , em fluxo contínuo de argônio.

#### 4.8.6.2 Difusividade Térmica

A condução de calor nos sólidos pode ocorrer de três maneiras: por vibrações quantizadas da rede (fônons), por fótons, e pela movimentação de elétrons livres<sup>131561691</sup>.

Nos metais, a condução de calor por elétrons livres é mais eficiente que a condução por fônons, pois os elétrons livres estão em maior quantidade, tem maior velocidade e não são tão facilmente espalhados por defeitos cristalinos, como os fônons. Nas cerâmicas o processo é inverso, a condução de calor ocorre predominantemente por fônons, pois estes materiais, em geral, não possuem elétrons livres. Os fônons são facilmente espalhados/desviados por defeitos cristalinos, como átomos substitucionais e intersticiais de soluções sólidas; por este motivo as cerâmicas são geralmente piores condutores de calor que os metais<sup>1691</sup>.

A difusividade térmica,  $k$ , expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$ , está diretamente relacionada com a condutividade térmica, e inversamente relacionada com a densidade e o calor específico, conforme apresentado na Eq. 11 (seção 3.5.3)<sup>131561811</sup>.

$$(11)$$

onde:  $K$  é a condutividade térmica ( $\text{W}/\text{mK}$ ),  $\rho$  é a densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $C_p$  é o calor específico ( $\text{J}/\text{gK}$ ).

A difusividade térmica dos compósitos foi determinada pela técnica de pulso de laser, com aquecimento em vácuo, nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C, em difusímetro marca Holometrix Thermaflash 2200. Para estes ensaios os corpos de prova Tipo IV foram cortados, nas especificações exigidas pelo equipamento, com diâmetro entre 12,3 e 12,7 mm, utilizando cortadeira abrasiva (SBT 360) e espessura entre 1 e 2 mm. Para este ensaio é requerido que a amostra possua faces paralelas. A espessura final dos corpos de prova foi obtida a partir de retifica com disco adiamantado (Winter D91) das faces das amostras.

O método de determinação da difusividade térmica por pulso de laser consiste no aquecimento da amostra a uma temperatura estável, onde um pulso de laser de alta energia incide sobre a superfície da amostra, e a variação de temperatura na amostra é monitorada<sup>1811</sup>.

#### 4.8.6.3 Condutividade Térmica

A condutividade térmica,  $K$ , dos compósitos foi determinada utilizando-se valores de densidade e de difusividade térmica obtidos experimentalmente e, valores de calor específico calculados pela regra das misturas, devido a inexistência de dados na literatura referentes a qualquer propriedade térmica de compósitos à base de  $\text{Al}_0,03\text{-NbC}$ . Os valores de calor específico calculados respeitaram as proporções das fases existentes nos compósitos após a sinterização, e são apresentados na Tab.8.

Tab. 8 - Valores de calor específico dos compósitos.

Amostras	Calor específico (cal/gK)				
	1073K	1173K	1273K	1373K	1473K
A	2,987	3,059	3,127	3,193	3,281
AN	2,781	2,847	2,909	2,969	3,048
AY05N	2,773	2,838	2,900	2,959	3,038
AY1N	2,766	2,831	2,893	2,952	3,031
AY3N	2,737	2,801	2,861	2,920	2,997

Para o cálculo da condutividade térmica,  $K$ , foi utilizada a Eq. 11.

$$K = kpC_p \quad (\text{ii})$$

onde:  $k$  é a difusividade térmica ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $p$ , a densidade ( $\text{g}/\text{m}^3$ );  $C_p$ , o calor específico ( $\text{J}/\text{gK}$ ) e  $K$ , a condutividade térmica expressa em  $\text{W}/\text{mK}$ .

#### 4.8.7 OXIDAÇÃO

Os testes de oxidação dos compósitos foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento destes quando aquecidos em atmosfera oxidante; pois, dados de oxidação de compósitos  $\text{Al}_{0,03}\text{-NbC}$  não foram encontrados na literatura.

O estudo da oxidação dos compósitos iniciou-se quando se tentava obter o coeficiente de dilatação térmica linear de AN, em dilatômetro, simulando uma situação real de uso do compósito, com fluxo de ar sintético, ao invés de argônio. Ao final do ensaio o corpo de prova Tipo I havia perdido totalmente a integridade física. Da análise da curva de

dilatometria obtida, a temperatura de 850 °C foi determinada como a possível temperatura de oxidação do compósito, e outro ensaio de oxidação foi realizado. Para este segundo ensaio, corpos de prova cortados longitudinalmente, foram dispostos sobre placas de alumina sintetizada e dispostos na base do forno (Lindberg Blue Box), onde sofreram a ação térmica ao ar a 850 °C/30 min. com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e taxa de resfriamento de 50 °C/min. Após o tratamento térmico, verificou-se que os corpos de prova haviam sofrido oxidação catastrófica, se transformando em pó. Amostras do produto de oxidação foram analisadas por difração de raios X.

Análises complementares foram realizadas nas amostras AN e AY3N em equipamento de análises termo-gravimétricas, ATG (Shimadzu TGA-50), em fluxo de ar sintético com vazão de 10 ml/min e taxa de aquecimento de 15 °C/min - 380 °C e 2 °C/min - 600 °C, com três objetivos definidos: a) compreender como ocorreu a perda da integridade física dos corpos quando tratados termicamente; b) identificar a temperatura de início da oxidação e c) avaliar o comportamento do compósito quando aquecido em ambiente oxidante. Neste tipo de equipamento, ATG, são requeridos aproximadamente 10 mg de material, onde é acompanhada a variação de massa em função da elevação da temperatura. O material a ser analisado pode estar na forma particulada ou não. Neste caso, as amostras para ensaio foram retiradas de corpos de prova sintetizados, para uma avaliação mais realística de seu comportamento supondo condições de uso.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes às análises realizadas nas matérias primas, composições de partida, no material conformado e, após a sinterização.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Informações sobre teor de pureza, distribuição do tamanho de partículas e área de superfície específica são necessárias, principalmente, para avaliar a densificação dos materiais.

As matérias primas,  $Al_2O_3$ , NbC,  $Y_2O_3$  e as composições de partida, foram analisadas, quanto à morfologia dos pós, em MEV; distribuição do tamanho de partículas, em equipamento de espalhamento a laser (Cilas 1064); e área de superfície específica, pelo método BET. Os pós de  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  se apresentam na forma de grandes aglomerados de formato esferoidal, conforme Fig. 29a e b, respectivamente. O pó de NbC se apresenta na forma de aglomerados menores e com formatos irregulares, conforme apresentado na Fig. 29c. As composições de partida após secagem em rotoevaporador, também encontram-se aglomeradas e com formato esferoidal, conforme ilustra a micrografia representativa das composições, Fig. 29d. É possível afirmar que os aglomerados das composições são fracos, devido a presença de trincas nos aglomerados, indicadas pelas setas, Fig. 29d. O processamento dos pós foi adequado quanto a não formar aglomerados fortes que prejudicariam a compactação e densificação dos materiais.

A Figura 30 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias primas.

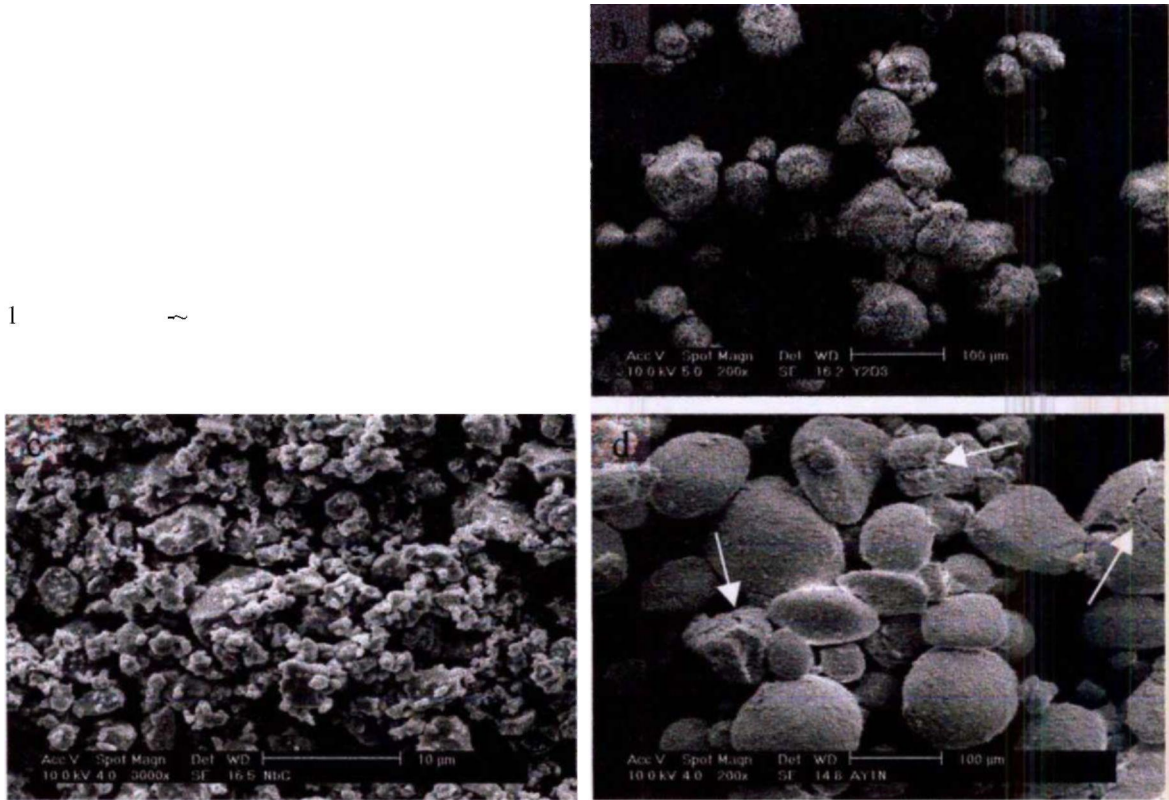


Fig. 29 - Micrografias ópticas das matérias primas e composições de partida: a)  $Al_2O_3$ , b)  $Y_2O_3$ , c) NbC e d) AY1N, micrografia representativa para todas as composições de partida.

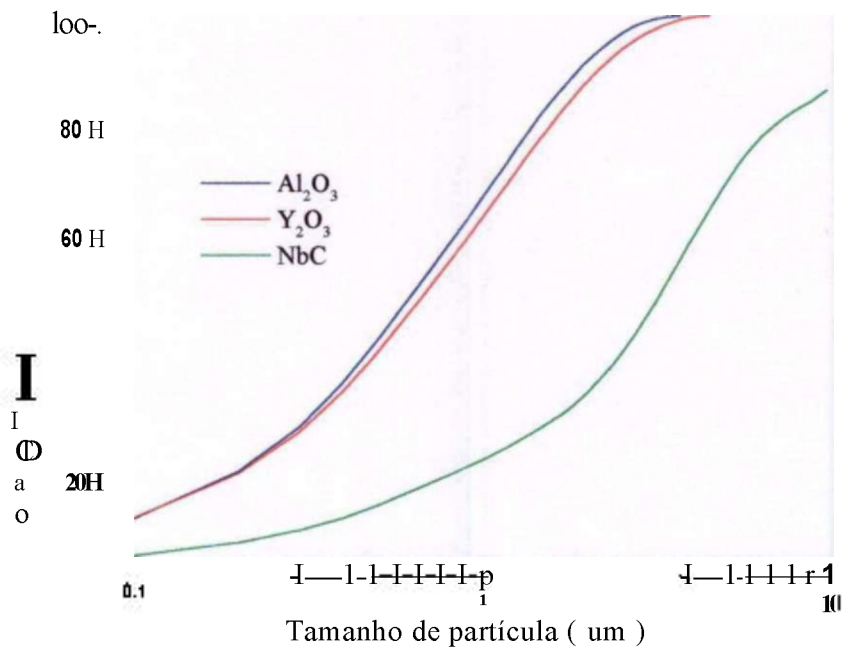


Figura 30 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos pós.

A Tab. 9 apresenta os valores de diâmetro médio (dso) das partículas e área específica obtidos pela técnica de BET, das matérias primas.

Tabela 9 - Diâmetro médio (dso) de partícula e área de superfície específica das matérias primas.

Material	Diâmetro médio (um)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
AlO <sub>3</sub>	0,6	9,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	14,2
NbC	3,4	1,04

## 5.2 COMPOSIÇÕES

Realizada a caracterização das matérias primas, estas foram pesadas de acordo com cada composição desejada e moídas em moinho de alta energia. As composições foram divididas de acordo com a quantidade de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e suas nomenclaturas são baseadas nesta proporção, em porcentagem em massa; suas densidades foram calculadas pela regra das misturas, seção 4.8.1.

A Tabela 10 apresenta a densidade teórica das matérias primas e das composições estudadas. As densidades teóricas à verde, *v*, antes, e após sinterização, *s*, de duas das composições contendo ítria apresenta diferenças, pois a ítria reage com a alumina durante a sinterização formando uma nova fase, YAG, com densidade diferente da ítria e a alumina.

Tabela 10 - Valores da densidade teórica das matérias primas e das composições.

Nomenclatura	Matérias Primas / Composições	DT (g/cm <sup>3</sup> )
-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98
-	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,01
-	NbC	7,82
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98
AN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20% NbC	4,414
AY05N	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-20%NbC	4,418
AY1N	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-20%NbC	4,421 <sup>v</sup> / 4,424 <sup>s</sup>
AY3N	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-20%NbC	4,436 <sup>v</sup> / 4,439 <sup>s</sup>

onde: DT, densidade teórica; *v* e *s*, densidades teóricas a verde e após a sinterização, respectivamente, calculadas pela regra das misturas.

As distribuições do tamanho das partículas das diversas composições foram obtidas por espalhamento a laser (Cilas 1064). Para todas as composições, o tamanho médio das partículas (ciso) é aproximadamente 0,65 µm, Fig.31. Indicando que as partículas maiores, NbC, foram cominuídas.

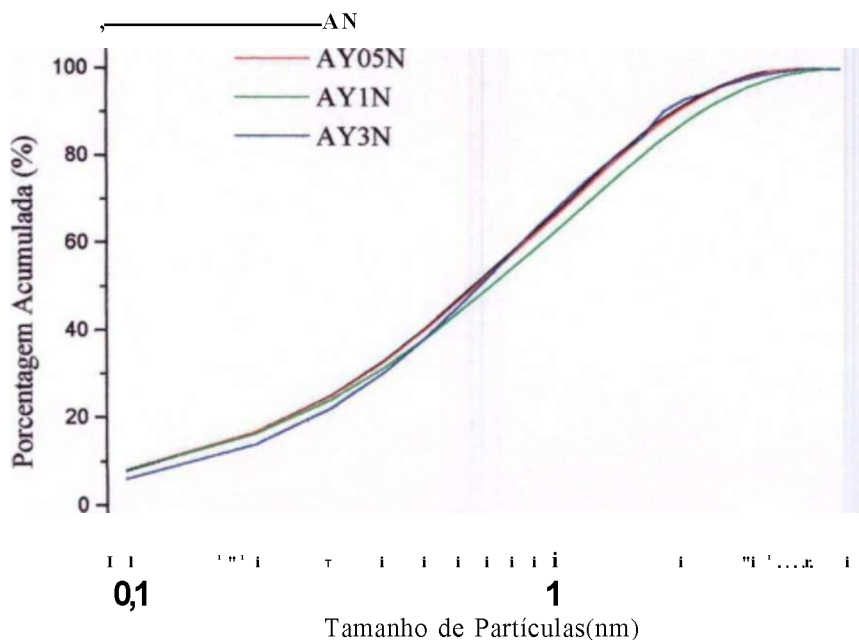


Fig. 31 - Gráfico de distribuição do tamanho das partículas das composições.

As composições moídas foram: secas em rotoevaporador e compactadas uniaxialmente em 4 geometrias distintas, denominadas Tipos I, II, III e IV, conforme descrito na seção 4.6; e prensadas isostaticamente; suas densidades medidas pelo método geométrico; a Tabela 11 apresenta os valores obtidos.

Tabela 11 - Valores de densidade a verde.

Nomenclatura	%DT			
	Tipo I	Tipon	Tipo ni	TipoIV
A	57,2	58,1	57,0	56,0
AN	58,5	57,9	57,1	56,3
AY05N	57,4	56,9	56,4	56,8
AY1N	57,7	57,0	56,1	56,9
AY3N	58,3	56,5	56,5	56,5

onde: DT = densidade teórica.

### 5.3 SINTERIZAÇÃO

#### 5.3.1 SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO

Corpos de prova de Tipo I, compactados uniaxial e isostaticamente, foram sinterizados em dilatômetro a 1750 °C/15 min. com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min., em fluxo de argônio.

Nos gráficos de retração linear em função da temperatura, Fig. 32, verifica-se comportamento semelhante para todas composições. A adição de NbC à alumina (amostra AN), retarda o início da retração, fazendo com que o processo ocorra em temperaturas mais elevadas; há, inclusive, densificação durante o período de permanência no patamar. Adições de ítria ao compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NDC (0,5; 1 e 3 %), faz com que ocorram novos deslocamentos do início da retração para temperaturas mais elevadas; a densificação destas composições cessa antes que a temperatura máxima de tratamento seja atingida, 1750 °C. A curva de sinterização escolhida, 20 °C/min - 1750 °C /15 min, foi considerada adequada para densificação das diferentes composições pela análise do conjunto de altos valores de densidade.

A curva obtida para a amostra AY05N, contendo 0,5% de ítria, apresenta pequeno retardamento do início da densificação, em comparação com as outras amostras contendo ítria (1 e 3%), Fig. 32. Portanto, deve haver uma quantidade mínima de ítria no compósito para que o efeito seja bem definido. O efeito da ítria na alumina está fortemente relacionado com o processo de segregação do dopante<sup>[19]</sup>; já que a ítria tem limite de solubilidade de 10 ppm em volume de 01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudos tem mostrado que a ítria segrega para as superfícies e contornos de grão, e/ou precipita como granada de aluminato de ítria (YAG, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)<sup>[19]</sup>. Se a ítria é segregada ou segregada/precipitada como uma segunda fase, depende de sua concentração nos contornos de grão<sup>[19]</sup>. Quanto menor a quantidade de ítria (0,5% em massa), menor é o efeito de retardar a retração do compósito.

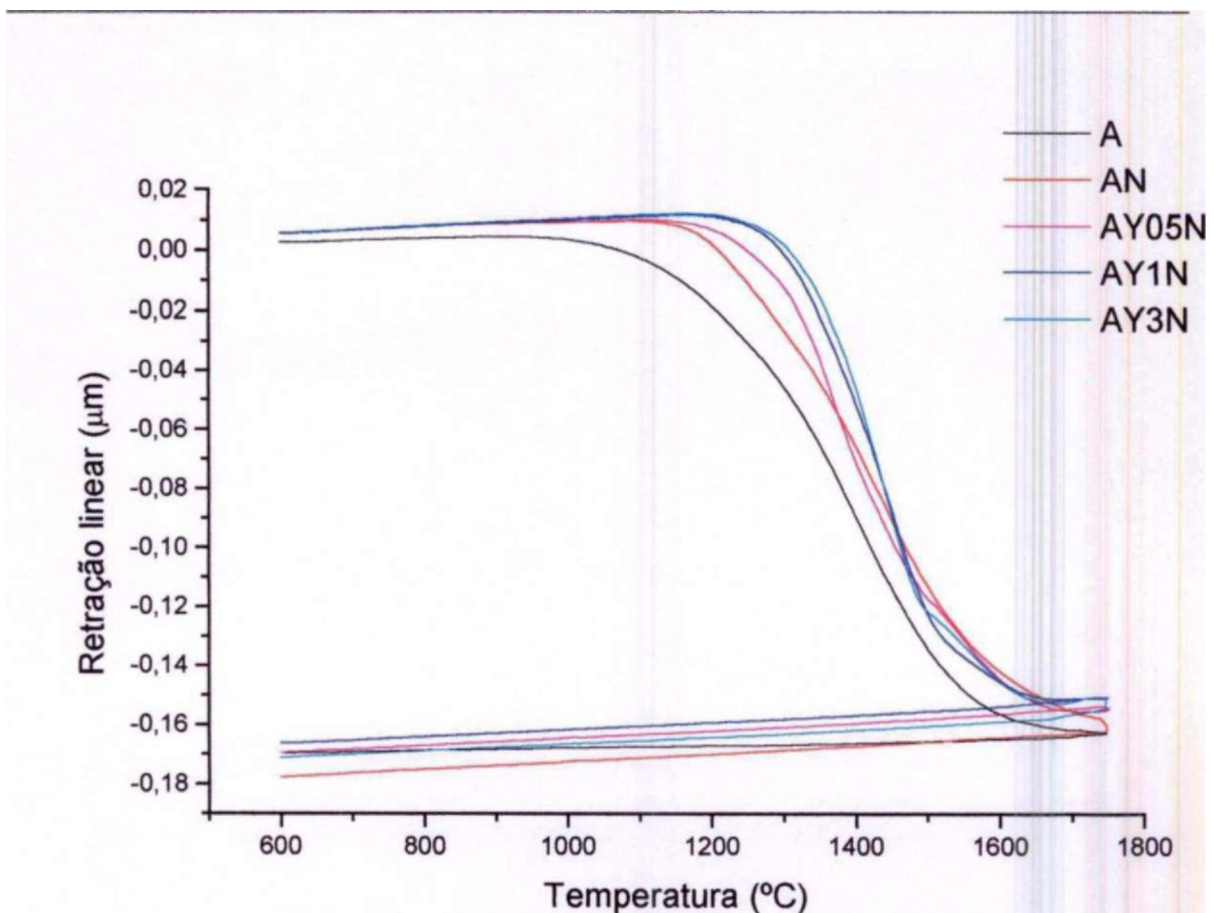


Fig. 32 - Gráfico da retração linear em função da temperatura.

Os gráficos de taxa de retração linear em função do tempo de tratamento são apresentados nas Fig. 33 e 34, onde os diversos estágios de sinterização dos materiais podem ser analisados. O primeiro pico ("ombro") de cada curva está associado ao primeiro estágio da sinterização no estado sólido, ou seja, com o acréscimo da energia fornecida ao sistema, a mobilidade atômica aumenta, gerando o rearranjo das partículas e o início da formação dos contatos entre elas, com formação de pescoço. Na alumina este pico ocorre em uma larga faixa de temperatura, entre 950 e 1250 °C. Os estágios de sinterização da alumina sem aditivos são melhores visualizados com a adição do carvão, devido a formação de picos mais definidos que ocorrem em temperaturas mais elevadas. Acredita-se que os deslocamentos nas curvas, para temperaturas mais altas, esteja associado ao efeito *pinning* (ou ancoramento), onde a presença de segunda fase rígida, NbC, dificulta o processo de densificação, atuando como barreira física na retração volumétrica da alumina. Comportamentos similares podem ser observados em uma variedade de sistemas compósitos de matriz metálica<sup>[100][101]</sup> e cerâmica<sup>[45][46][102][103][104]</sup>.

A presença de partículas de segunda fase, rígidas e inertes, podem causar uma substancial redução da taxa de densificação da matriz no compósito<sup>13211021105110611071</sup>, e esta redução é mais acentuada quanto maior a fração volumétrica da fase<sup>13711010</sup>. Existem várias investigações, baseadas em modelos teóricos e observações microestruturais que procuram explicar esta redução. Algumas teorias são: a) a formação de uma "rede" de particulados rígidos que aparecem como barreiras, impondo resistência ao processo de sinterização da matriz; b) o desenvolvimento de defeitos na forma de trincas durante a sinterização; e c) sinterização diferenciada que surge pela grande variação na distribuição espacial da densidade a verde da matriz quando há a presença de inclusões<sup>11061</sup>. A primeira destas hipóteses parece a mais coerente, com exceção de que, a imposição de resistência ao processo de sinterização da matriz não estaria associado a formação de uma "rede" de particulados e sim, as próprias partículas rígidas e inertes de NbC, seriam responsáveis por dificultar a mobilidade dos contornos de grão da matriz.

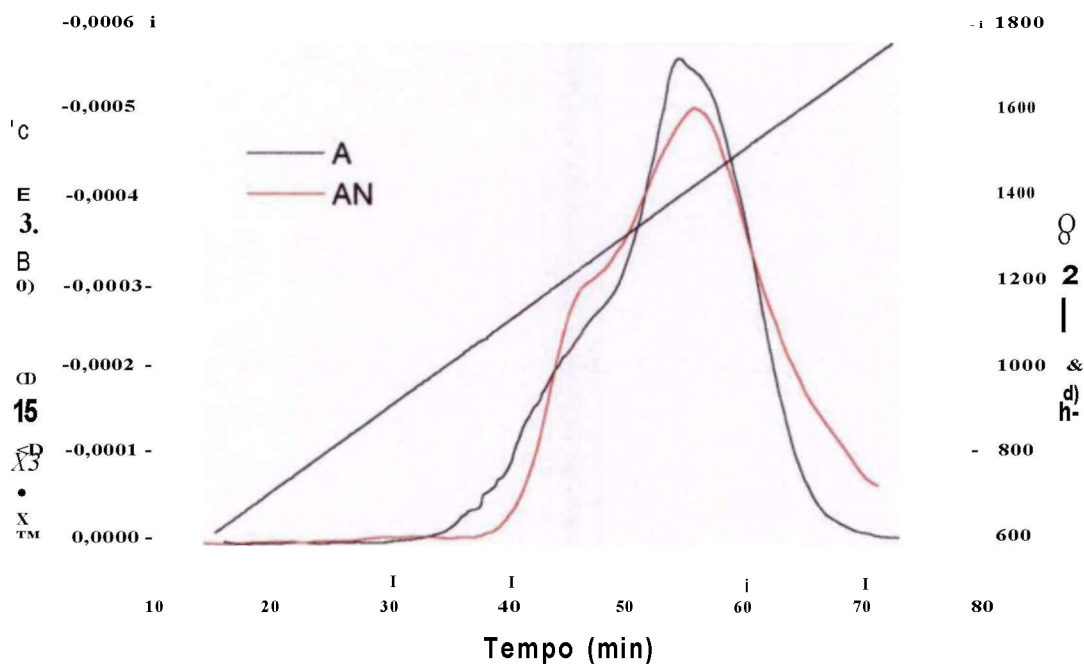


Fig. 33 - Gráficos da taxa de retração linear em função do tempo das composições sem ítria.

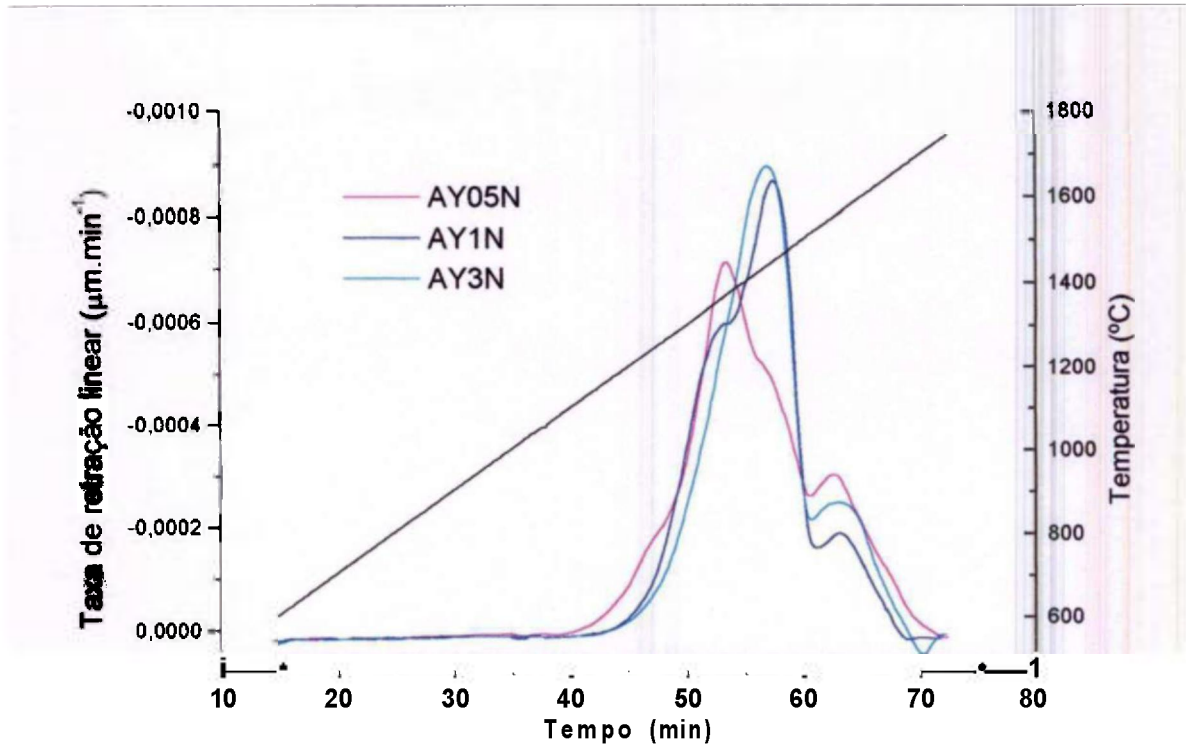


Figura 34 - Gráficos da taxa de retração linear em função do tempo das composições com ítria.

A presença de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  no compósito, afeta a cinética de sinterização; retarda o início da retração, onde o estágio principal de sinterização ocorre numa faixa mais estreita de temperatura, e possui taxas de retração mais elevadas, Fig. 34. O aumento na quantidade de ítria do compósito desloca o pico principal de densificação em direção a temperaturas mais elevadas. A presença de ítria faz aparecer um pico anômalo nas curvas de taxa de retração, Fig. 34, no final do processo de densificação, a aproximadamente  $1550^{\circ}\text{C}$ . Para compreensão dos mecanismos que envolvem a aparição deste pico, corpos de prova foram sinterizados a  $1550^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  e analisadas as fases presentes e a densidade, após o tratamento térmico. Os corpos de prova sinterizados a  $1550^{\circ}\text{C}$  apresentam densidades inferiores a 88 % da densidade teórica, e a presença de YAG, além de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NbC}$ , mas não  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O mesmo pico anômalo foi observado por Sato e Carry<sup>1981</sup> que o associaram à saturação da ítria nos contornos de grão. O pico anômalo deve estar relacionado ao aumento da solubilidade do ítrio na alumina a temperaturas superiores a  $1500^{\circ}\text{C}$ , isto faz com que aumente o número de defeitos que, normalmente, proporcionam a aceleração do processo difusional e, portanto, na densificação. Outro efeito que deve estar associado, é que com o aumento da solubilização do ítrio na alumina conforme a temperatura é elevada, diminui a quantidade de YAG nos contornos de grão e pontos triplos, reduzindo as barreiras para o

processo difusional entre os grãos de  $Al_2O_3$ .

Curvas de taxa de retração e de densidade relativa, em função da temperatura, foram agrupadas para melhor visualização do efeito das adições de NbC e  $Y_2O_3$ , na densificação da alumina, Fig. 35. Observa-se que as amostras apresentam boa densificação, acima de 92 % da densidade teórica. Os efeitos das adições de fases secundárias, NbC e  $Y_2O_3$ , na densificação da alumina, podem ser melhor observados nas curvas de taxa de retração linear e função da densidade relativa, Fig. 36. A variação entre o início de cada curva se deve às diferenças de densidade a verde das amostras. A Tabela 12 apresenta as temperaturas aproximadas de início de retração ( $T_{on}$ ) e da máxima taxa de retração ( $T_m$ ), e a densidade final das amostras sinterizadas.

A densidade relativa onde ocorre a máxima taxa de retração é diferente para cada compósito, Fig.35 e 36. Para a amostra A, a máxima taxa de retração ocorre em torno de 72 % da densidade teórica. Com a adição de NbC à alumina, amostra AN, a máxima taxa ocorre quando a amostra atinge aproximadamente 73 % da densidade teórica. A adição de 0,5 % de  $Y_2O_3$  ao compósito, amostra AY05N, faz com que a máxima taxa ocorra em densidade menor, em torno de 66 % DT. Isto ocorre porque a ítria, desloca o início da retração para temperaturas mais elevadas, mas a máxima taxa de retração ocorre a temperaturas menores ( $\sim 1370$  °C). Este efeito é observado apenas para a amostra AY05N, pois para as amostras com maior quantidade de ítria, amostras AY1N e AY3N, a máxima taxa de retração ocorre quando as amostras atingem 77 e 73 %DT, respectivamente. A adição de 1% de ítria ao compósito, parece ser a quantidade limite para que a máxima taxa de retração ocorra em densidades e temperaturas superiores aos demais compósitos, Fig. 35. Portanto, a quantidade adequada de ítria adicionada ao compósito, analisando apenas a densificação, deve estar em torno de 0,5%, onde a máxima taxa de retração ocorre em densidades e temperaturas inferiores aos demais compósitos e, utilizando o mesmo tratamento térmico, atingiu-se densidade máxima.

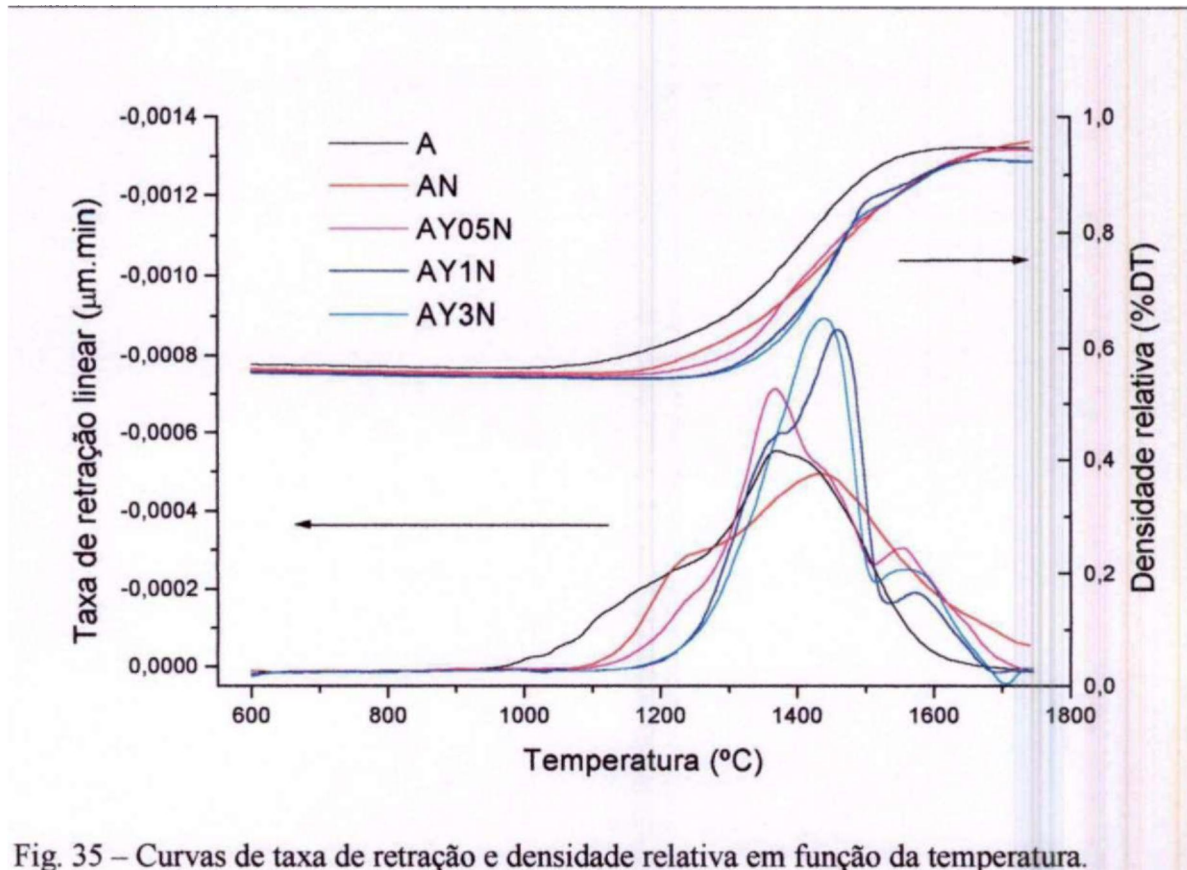


Fig. 35 – Curvas de taxa de retração e densidade relativa em função da temperatura.

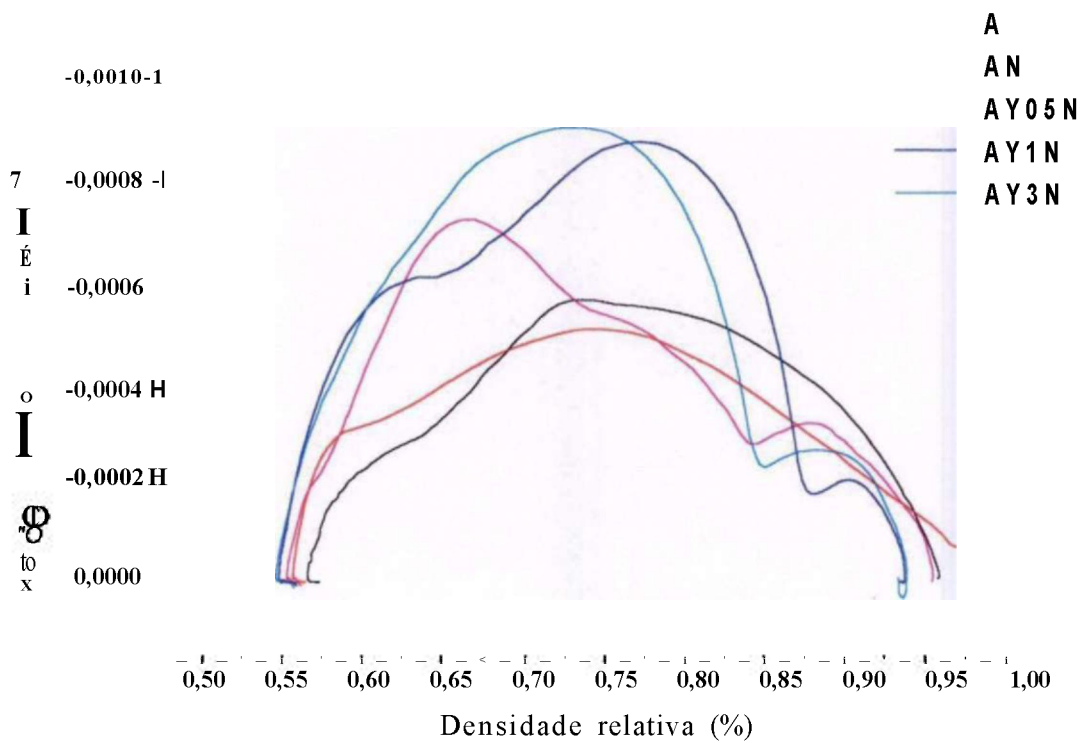


Fig. 36 - Curvas de taxa de retração linear e função da densidade relativa.

Tabela 12 - Temperaturas aproximadas de início de retração (on set) e da máxima taxa de retração (Tm), e densidade final das amostras sinterizadas.

Nomenclatura	on set (°C)	Tm (°C)	%DT
A	965	1386	97,1
AN	1100	1409	97,6
AY05N	1130	1373	98,5
AY1N	1190	1455	97,0
AY3N	1190	1437	97,6

onde: DT = densidade teórica.

A diferença entre as densidades apresentadas nas Fig. 32 e 33 e as apresentadas na Tab. 12, deve-se a diferentes métodos empregados para o cálculo das densidades. Nas figuras, as densidades são calculadas por programa do dilatômetro, considerando apenas a retração linear, enquanto que na Tab. 11, as densidades foram medidas pelo método de Arquitetes.

As adições de NbC e de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atuam na densificação da alumina de maneira bem diferenciada; o NbC funciona de forma mais estrutural, impondo barreiras físicas à densificação da matriz e o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atua nos fenômenos de superfície das partículas de alumina e, entrando em solução sólida, modifica os mecanismos de sinterização. Alguns autores<sup>[19][21+24][37][102]</sup> atribuem a denominação "efeito pinning" ao retardamento de início da retração e diminuição do tamanho de grão de compósitos cerâmicos gerados pela adição de NbC e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à matriz de alumina; com a diferença que a inclusão de particulados inertes e rígidos, NbC, atuam como barreira física que dificultam a mobilidade dos contornos dos grãos de alumina, enquanto que a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na forma de YAG, encontrado nos contornos de grão e pontos triplos<sup>[110]</sup>, afeta a energia de superfície dos grãos de alumina, dificultando a difusão de espécies<sup>[14][47]</sup>, como a ítria, em temperaturas superiores a 1500 °C, entra em solução sólida com a alumina, há modificação nos mecanismos de densificação, com a formação de um pico a temperatura ou densidades mais elevadas.

**5.3.2 SINTERIZAÇÃO EM FORNO RESISTIVO DE GRAFITE (NUKEM)**

A sinterização de corpos de prova em forno resistivo de grafite seguiu a condição estabelecida pelos ensaios de dilatométrica: taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min. e patamar de 1750 °C/15 min. Três tipos de geometria diferentes de corpos de prova foram sinterizados: Tipos II, III e IV; as densidades destes corpos de prova são superiores a 98,7 %, 98,6 % e 98,7 % da densidade teórica, respectivamente. As densidade após sinterização foram calculadas pelo método de Arquimedes, Tab. 13.

Tabela 13 - Valores de densidade após sinterização dos corpos de prova Tipo II, III e IV.

Composições	Densidade teórica (%DT)		
	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
AN	99,2	99,0	98,9
AY05N	99,3	99,6	99,6
AY1N	99,5	99,7	99,1
AY3N	99,5	98,6	98,8

onde: DT = densidade teórica.

Não é observada diferença significativa entre os valores de densidade dos corpos de prova Tipos II, III e IV e as adições de ítria nas diferentes proporções não afetam significativamente a densidade final.

A perda de massa durante a sinterização foi calculada, e independente do tipo de sinterização, dilatômetro ou Nukem, e do formato dos corpos de prova, a perda de massa foi de aproximadamente 1,0 %, para todos os casos.

**5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

Nesta seção são apresentados e discutidos os dados obtidos nos ensaios de caracterização física (fases presentes, microestrutura e tamanho de grão), mecânica (dureza, tenacidade e módulo de elasticidade), térmica (difusividade e condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica linear) e de resistência à oxidação, dos corpos de prova sinterizados em forno resistivo de grafite, Nukem.

## 5.4.1 FASES PRESENTES

As fases identificadas por difração de raios-X, na parte interna dos corpos de prova, foram: 01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (YAG) e NbC, para os corpos de prova AY05N, AY1N e AY3N; 01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NbC, para os corpos de prova AN; e 01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para os corpos de prova A. Não foram encontrados traços de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> residual, o que leva a crer que todo o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiu com a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando solução sólida e a fase Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (YAG). A Fig. 37 apresenta difratogramas de raios X representativos.

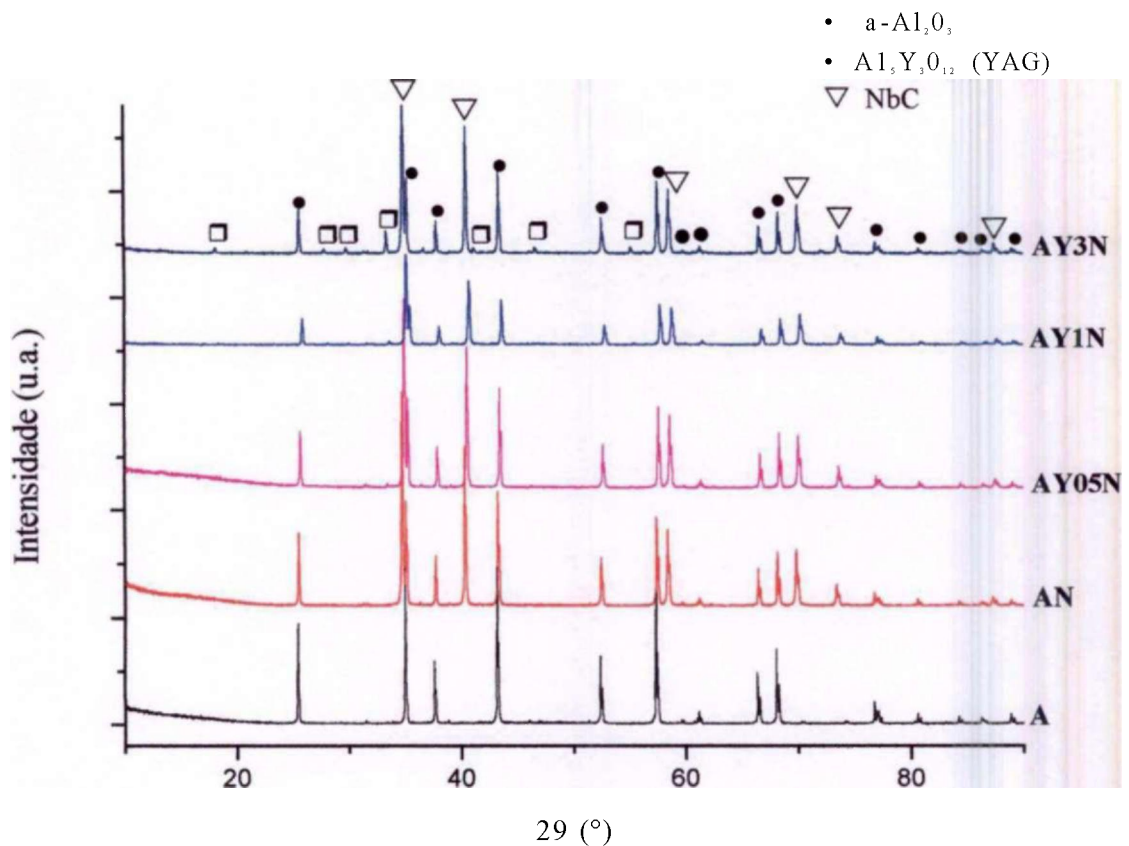


Figura 37 - Difratogramas de raios X dos corpos de prova sinterizados.

## 5.1.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Para avaliar a distribuição das fases, as faces internas dos corpos de prova sinterizados foram polidas e observadas por microscopia óptica. Micrografias de áreas representativas dos compósitos são apresentadas na Fig. 38. A distribuição homogênea das fases secundárias, brancas, na matriz de alumina, cinza, e a presença de poros, pontos pretos, podem ser observadas.

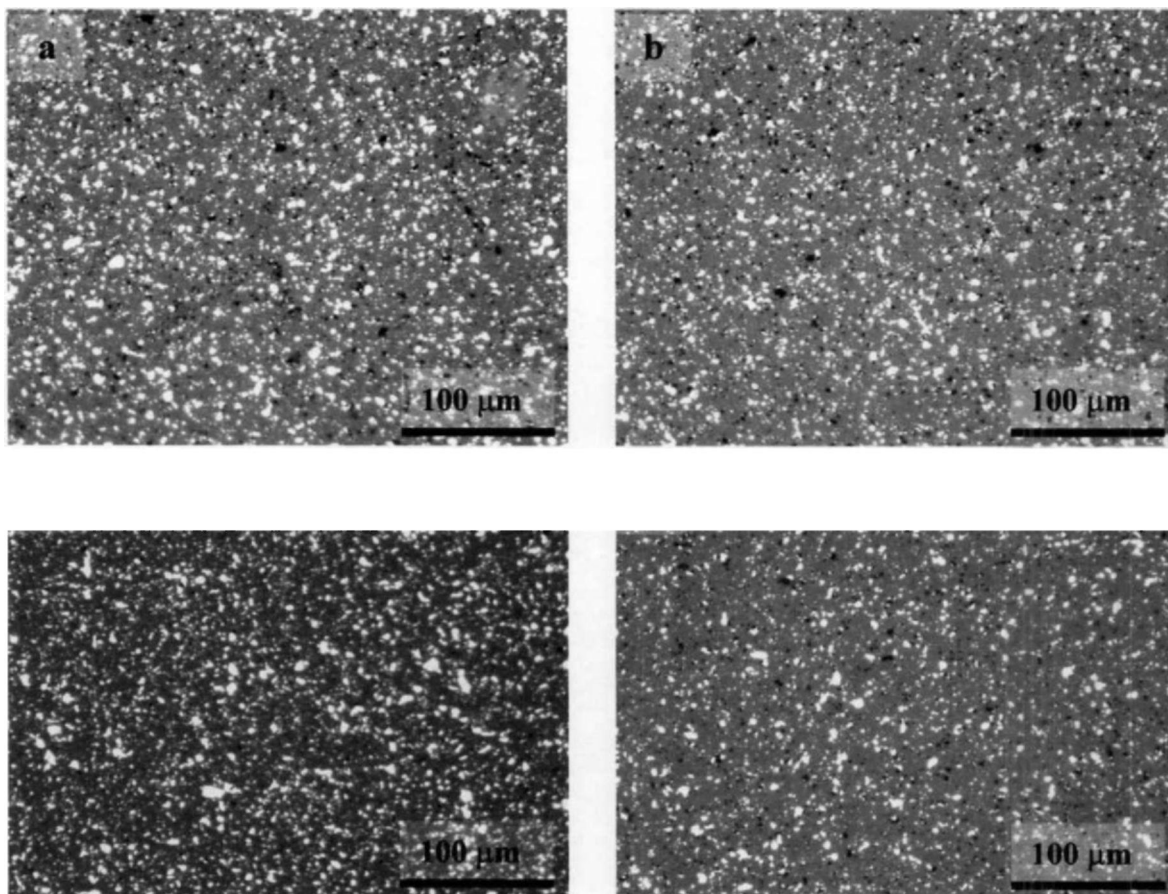


Fig. 38 - Micrografias ópticas dos corpos de prova sinterizados: a) AN; b) AY05N; c) AY1N e d) AY3N.

Os corpos de prova polidos sofreram ataque térmico para visualização dos grãos. Este tipo de tratamento térmico em amostras sinterizadas, aumenta a difusão de matéria das regiões com maior concentração de defeitos, contornos de grãos, para regiões com menor concentração de defeitos, provocam um leve abaulamento dos grãos<sup>[3]</sup>. A Fig. 39 apresenta as micrografias dos compósitos, obtidas em MEV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

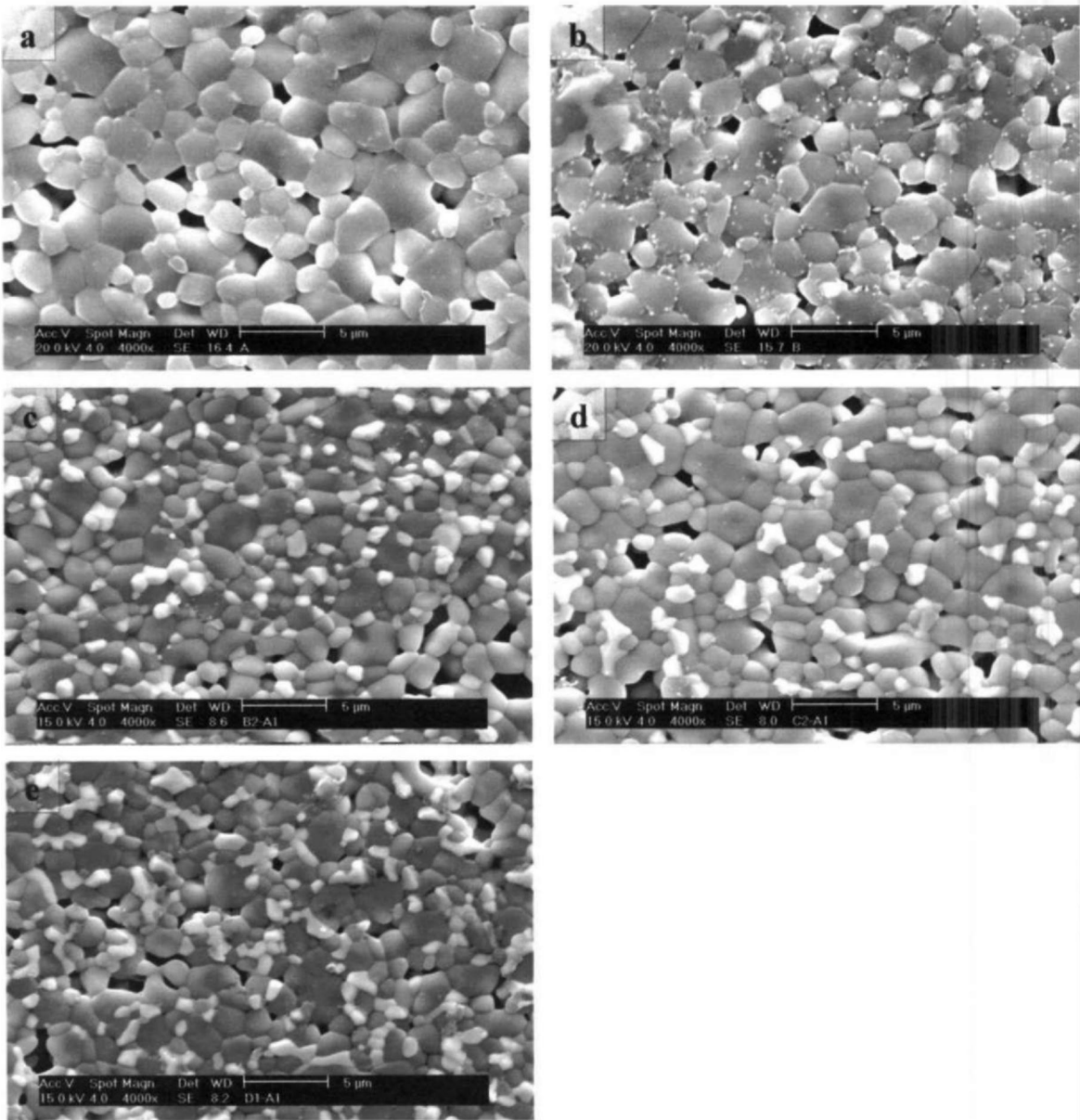


Fig. 39 - Micrografias eletrônicas de varredura dos corpos de prova: a) A, b) AN, c) AY05N, d) AY1N e e) AY3N.

O efeito das diferentes concentrações de ítria no refinamento dos grãos de alumina é avaliado pelas análises do tamanho de grão da matriz. O tamanho dos grãos de alumina foi determinado por analisador de imagens Quantikov 1.7, a partir de micrografias eletrônicas de varredura, utilizando-se modelo estatístico da medida de perímetro médio. A Figura 40 apresenta exemplo do gráfico de distribuição e da tabela resumo, gerados da análise de tamanho de grão pelo programa. A Tabela 14 apresenta os valores de tamanho de grão da alumina dos compósitos, e as respectivas larguras médias.

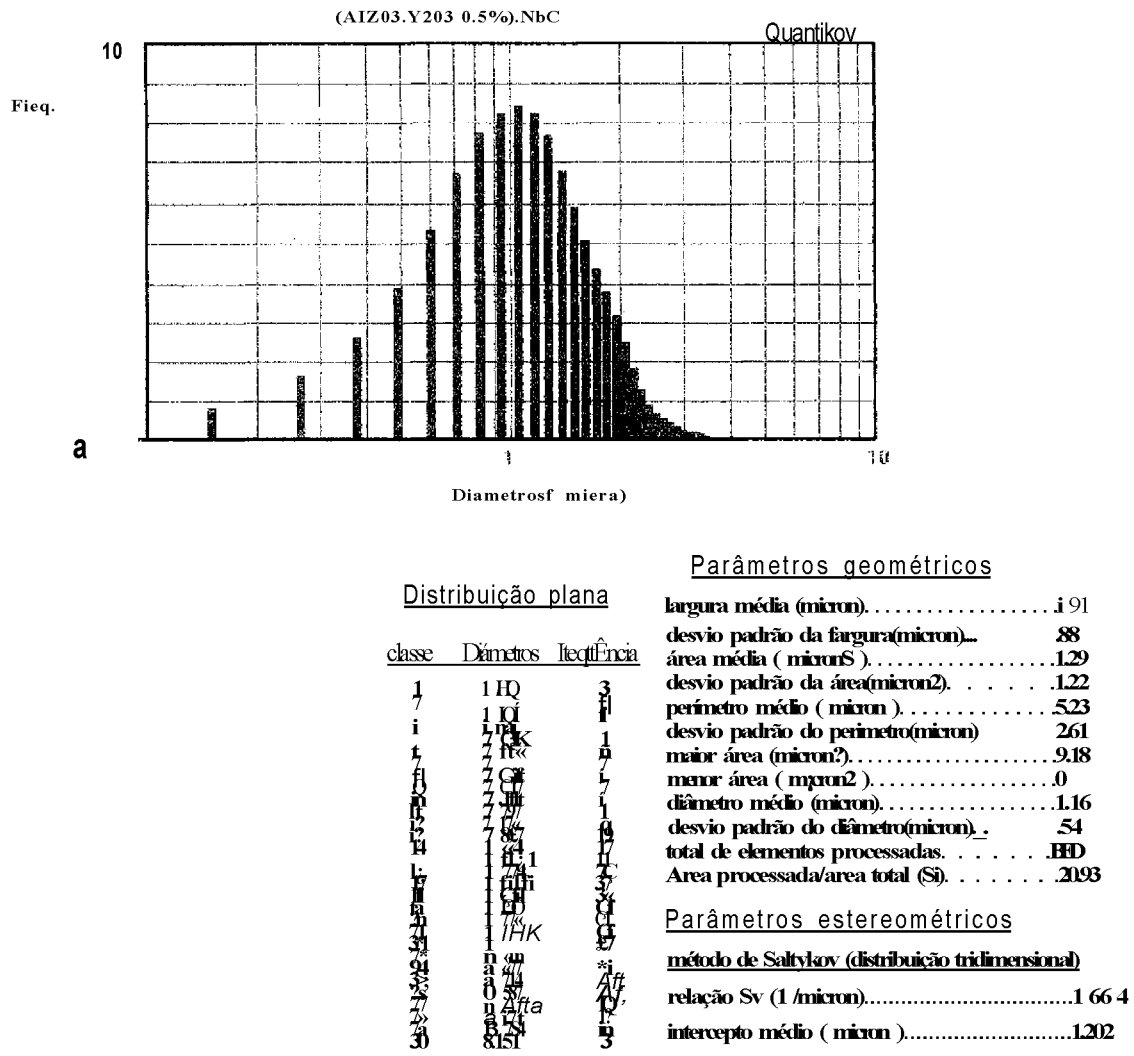


Fig. 40 - a) gráfico de distribuição e b) tabela resumo, gerados da análise de tamanho de grão pelo programa Quantikov.

Tabela 14 - Valore de tamanho médio de grãos de alumina.

AMOSTRAS	è médio (um)
A	1,6 ± 0,6
AN	1,4 ± 0,7
A05YN	1,2 ± 0,6
A1YN	1,3 ± 0,7
A3YN	1,2 ± 0,6

A partir dos valores de diâmetro médio é possível observar que: a) a adição de 20% de NbC à alumina causa a diminuição do tamanho de grão da matriz por representar uma barreira física de partículas rígidas e inertes na mobilidade dos contornos de grão da alumina; b) adições de ítria (0,5 - 3% ) ao compósito proporciona nova redução no diâmetro dos grãos da matriz. A adição de ítria deve afetar a energia de superfície dos grãos de alumina, dificultando a difusão de espécies<sup>[14]</sup>, contribuindo para a diminuição do tamanho médio de grão da matriz. Alguns estudos<sup>[14][19][21][37]</sup> afirmam que quantidades superiores a 500 ppm de ítria são suficientes para promover a redução do tamanho de grão da alumina.

#### 5.4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de materiais utilizados como ferramentas de corte são amplamente estudadas e facilmente encontrados na literatura. A comparação dos resultados de dureza, tenacidade a fratura e módulo de elasticidade obtidos para os compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC são comparadas, nesta seção, com os do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TÍC, largamente utilizado como ferramenta de corte.

##### 5.4.2.1 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade, E, foi determinado por análise dinâmico-mecânica (DMA) em corpos de prova Tipo III sinterizados retificados e não retificados, com dimensões aproximadas de: 0,9 x 10 x 47 mm e 1,3 x 10 x 47 mm, respectivamente. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos.

Tabela 15 - Módulo de elasticidade das amostras com diferentes composições.

Corpos de prova	A	AN	AY05N	AY1N	AY3N
Sem retifica	202	326	355	370	225
Com retifica	379	405	415	415	415

A discrepância de valores obtidos para os corpos de prova, com e sem retifica, deve-se principalmente ao não paralelismo das faces das amostras não retificadas, que não permitem o contato íntegro do punção do equipamento com as superfícies irregulares dos

corpos de prova. Devido a forte influência da geometria nas medidas, os corpos de prova foram retificados de forma a apresentarem todas as faces paralelas e planas, possibilitando análises precisas.

O valor de 379 GPa para a alumina é equivalente aos valores encontrados na literatura, 380 GPa<sup>[56][64]</sup>, revelando a coerência dos dados obtidos.

A adição de 20 % de NbC a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporciona sensível aumento do módulo de elasticidade passando de 379 GPa em A, para 405 GPa, em AN. Independente da quantidade de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionada (0,5, 1 e 3 % em massa), há novo aumento do módulo de elasticidade atingindo 415 GPa. Este aumento deve estar relacionado com a microestrutura dos compósitos, que contém pequenos grãos envolvidos pela fase YAG; esta promove maior coesão dos grãos de alumina, aumentando a resistência intergranular do compósito. Os valores de módulo de elasticidade para os compósitos AY05N, AY1N e AY3N estão próximos ao valor de 420 GPa encontrado na literatura para os compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TÍC 30%<sup>[111]</sup>. Os dados do módulo de elasticidade do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC são inéditos na literatura, e a comparação de dados fica restrita ao compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TÍC. A Fig. 41, ilustra o comportamento do módulo de elasticidade em função da quantidade de ítria adicionada ao compósito.



Fig. 41 - Gráfico do módulo de elasticidade em função da quantidade de ítria adicionada.

### 5.4.2.2 Dureza

A dureza foi determinada pelo método de impressão Vickers. Onde várias impressões com carga de 50 N foram feitas na superfície polida dos corpos de prova sinterizados. As diagonais de impressão produzidas pelo ensaio foram medidas em microscópio óptico com analisador de imagens. E os valores de dureza foram calculados utilizando-se a Eq. 7, seção 3.4.1. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos.

Tabela 16 - Valores de dureza Vickers.

Amostras	Dureza (GPa)
A	16,9 ±2,5
AN	18,9 ±1,1
A05YN	18,2 ±2,8
A1YN	17,1 ±2,2
A3YN	17,4 ±1,8

Observa-se que: a) a adição de NbC à alumina (AN), propicia aumento da dureza em relação a alumina, devido a introdução da segunda fase rígida e inerte; b) a introdução de ítria provocou a redução da dureza do compósito. O valor de dureza obtido para o compósito de alumina reforçada com 20 % em massa de NbC, sem adição de ítria, apresenta valor compatível a compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}30\%$ , 19 GPa<sup>[37][102][108][109]</sup>.

### 5.4.2.3 Tenacidade a Fratura

A partir do perfil das trincas foi determinada a tenacidade a fratura dos corpos de prova. A escolha do tipo de equação utilizada no cálculo da tenacidade a fratura, é dependente do tipo de trinca formado no material após a indentação Vickers. Os corpos de prova indentados foram desbastadas com pasta de diamante 1 um e observados em MEV.

A observação das trincas geradas pelo teste de impressão Vickers, Fig. 42, permite dizer que são do tipo Palmqvist. A região da amostra desbastada no polimento, compreendida entre as setas, não apresenta trincas. Sendo possível a comparação com o modelo de trinca tipo Palmqvist, Fig. 43.

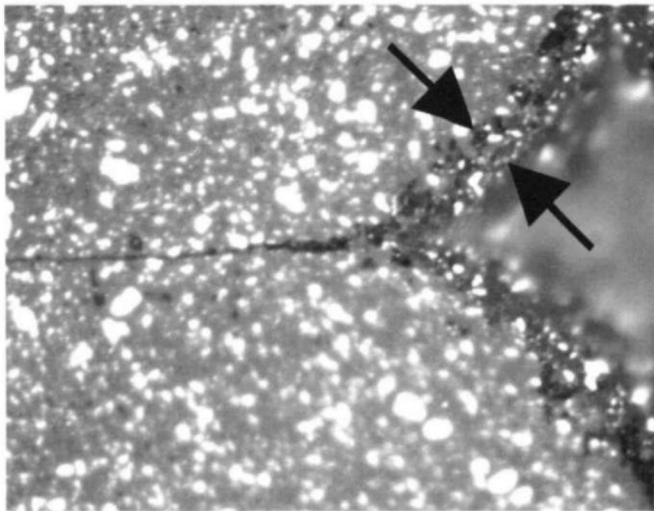


Fig. 42 - Micrografia óptica do perfil da trinca produzida por impressão Vickers.

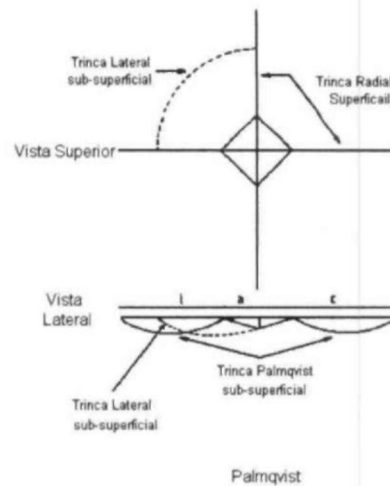


Fig. 43 - Perfil da trinca tipo Palmqvist<sup>[73]</sup>.

Para determinação da tenacidade à fratura utilizou-se as medidas das trincas e diagonais das impressões produzidas pelo ensaio de dureza Vickers, seção 5.4.2.1. Os valores de tenacidade foram calculados utilizando as Eq. 16 e 17 (seção 4.8.5.1.). Os valores de módulo de elasticidade empregados nestas equações foram obtidos experimentalmente por DMA, e são apresentados na Tabela 15 (seção 5.4.2.1.). Os valores de tenacidade obtidos são apresentados na Tab. 17; para a alumina, os valores não foram considerados representativos, pois as trincas produzidas pelas impressões são ramificadas e se propagam também a partir das arestas, Fig. 44a. Medidas precisas são obtidas apenas quando uma trinca é produzida e sua origem provem do vértice da impressão, Fig. 44b<sup>[65]</sup>.

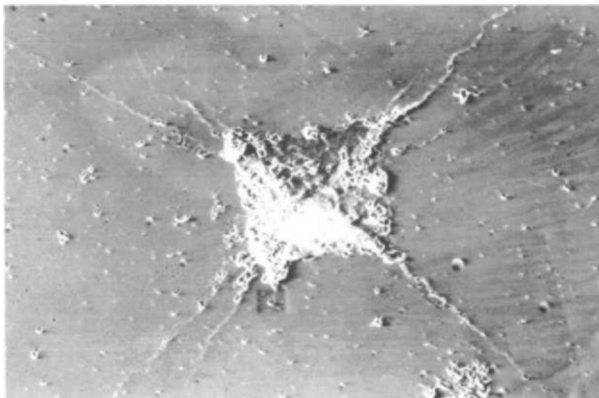


Fig. 44a - Indentação Vickers em corpo de prova de alumina, A, produzindo trincas ramificadas.

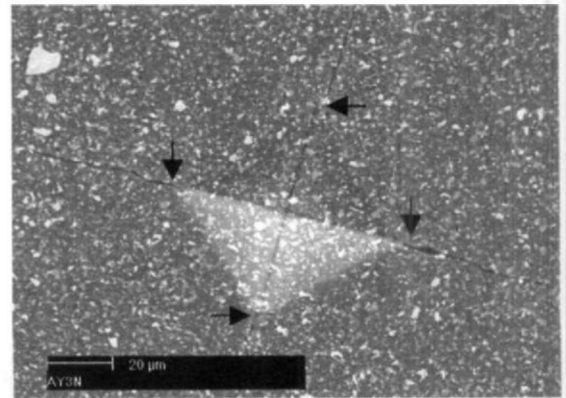


Fig. 44b - Indentação Vickers em corpo de prova AY3N; uma única trinca é formada em cada vértice da impressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 17 - Valores de tenacidade à fratura e respectivos desvios padrão.

Amostras	Tenacidade (MPa.m <sup>1/2</sup> )	
	Niihara	Universal
A	—	—
AN	4,7 ± 0,4	4,1 ± 0,5
A05YN	4,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2
A1YN	4,3 ± 0,1	3,5 ± 0,1
A3YN	1,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1

Independente do tipo de equação utilizada para avaliação da tenacidade, observa-se a mesma proporção entre os valores obtidos. A introdução e o aumento da quantidade de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui a tenacidade à fratura do compósito. A presença das fases secundárias, defletem as trincas e tenacificam o material, como pode ser observado na Fig. 45 e 46.



Fig. 45 - MEV amostra AN: trinca produzida por impressão Vickers.



Fig. 46 - MEV, amostra AN. Mecanismos de tenacificação,: 1) trinca defletida e 2) quebra de grão.

As trincas intergranulares são representativas para todos os compósitos, Fig. 42 e 43, e ao encontrarem fases secundárias, sofrem deflexão ou ocasionam a quebra do grão, estes comportamentos são mecanismos tenacificadores, e podem ser observados nas Fig. 41 e 42. Com a adição de ítria ao compósito, ocorre a diminuição da tenacidade, devido a presença de fase YAG, que por ser a fase menos tenaz<sup>1101</sup>, prejudica a tenacidade à fratura dos compósitos. O valor de tenacidade obtido para o corpo de prova de composição AN é superior ao do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 30%, entre 4,0 e 4,2 MPa.m<sup>1/2</sup>[37][73][102][111][112][113][114]

5.4.3 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

O estudo da oxidação dos compósitos teve início quando tentou-se obter o coeficiente de dilatação térmica linear de AN, simulando uma situação real de uso, onde, o ensaio em dilatômetro foi realizado com fluxo de ar sintético. Ao final do ensaio o corpo de prova Tipo I havia perdido totalmente a integridade física e se transformado em pó. A curva de dilatométrica do ensaio ao ar apresenta um perfil totalmente diferente, Fig. 47a, dos obtidos nos ensaios de determinação do coeficiente de expansão térmica linear com fluxo de argônio, Fig.47b (seção 5.4.3.1).

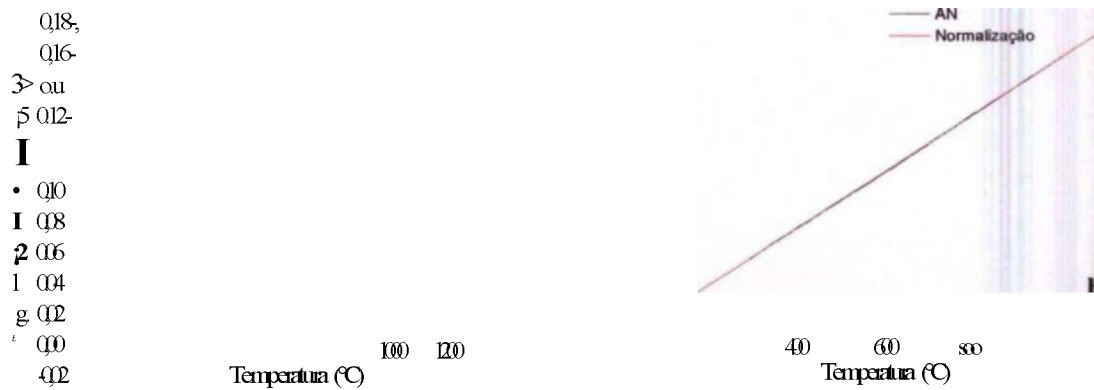


Fig. 47 - Curvas de expansão térmica linear em função da temperatura, obtidas de ensaios dilatométricos sob fluxo contínuo de: a) ar sintético e b) argônio.

Analisando a curva de expansão térmica, Fig. 47a, observa-se que na faixa de temperatura de 700 °C a 950 °C a cinética de dilatação possui maiores proporções, pois cerca de 80 % da expansão total ocorre nesta faixa de temperatura. Com embasamento em três fontes de dados: a) a curva de expansão térmica de AN em ar sintético; b) laudo do fornecedor do NbC, onde consta que a temperatura de início de oxidação do pó é em 800 °C; e c) dados obtidos por Baldoni e Buljan<sup>1151</sup>, que afirmam que durante a usinagem de aços por de ferramentas de corte a temperatura média da ferramenta está entre 500 e 850 °C; foi escolhido 850 °C como a temperatura para realização de um teste prévio de oxidação ao ar em forno convencional marca Lindberg Blue Box.

Para o ensaio de resistência a oxidação ao ar, os corpos de prova foram dispostos sobre placas de alumina sintetizada e colocados na base do forno tipo caixa, aquecidos a uma taxa de 10 °C/min até 850 °C onde permaneceram por 30 minutos e resfriados à taxa de 50 °C/min.

Após o tratamento térmico verificou-se que todos os compósitos haviam expandido exageradamente, transformando-se em pó. A Figura 48 apresenta fotos dos corpos de prova antes e após o tratamento térmico.

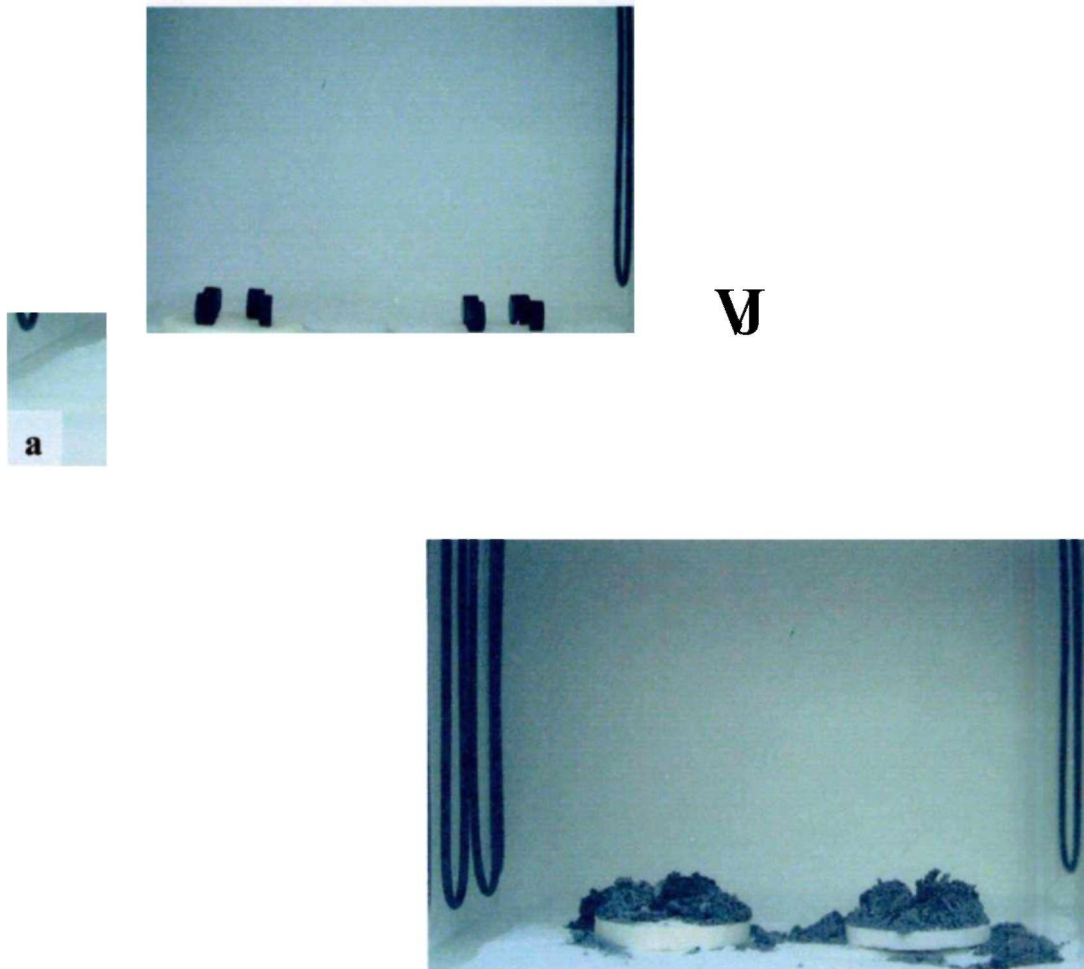


Fig. 48 - Fotos dos corpos de prova: a) antes e b) depois do tratamento térmico a 850 °C.

Análises de difração de raios X do material após tratamento térmico foram realizadas e verificou-se a presença das fases  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NbC,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_3\text{Y}_3\text{O}_{11}$ , para as amostras contendo ítria e as fases  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NbC,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AlNb}_4$  para as amostras sem ítria. A Fig. 49 apresenta os difratogramas de raios X obtidos.

- $Al_2O_3$
- $Nb_2O_5$
- NbC
- YAG

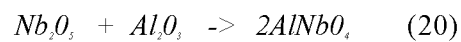
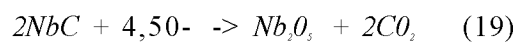


- A  $Al_2O_3$
- $Nb_2O_5$
- NbC
- k  $AlNbO_4$



Fig. 49 - Difratoogramas de raios X de corpos de prova oxidados: a) contendo ítria e b) sem ítria.

Sabe-se que a fase  $Nb_2O_5$  resulta da oxidação do NbC, segundo a reação representada pela Equação 19 e; a fase  $AlNbO_4$ , origina-se da reação do produto de oxidação do NbC,  $Nb_2O_5$ , com a alumina segundo a Equação 20:



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises complementares de termogravimetria (ATG), foram realizadas com base nos estudos de Shimada<sup>[86][87][88][89][90][91][95]</sup>, com taxa de aquecimento de 5 °C/min de 20 a 1000 °C, em atmosfera de ar comprimido. Três são os objetivos definidos das análises: a) compreender como ocorreu a perda da integridade física dos corpos quando foram tratados termicamente a 850 °C/30 min; b) identificar a temperatura de início da oxidação e c) avaliar o comportamento do compósito quando aquecido em ambiente oxidante. A Fig. 50 apresenta os gráficos de ATG de ganho de massa em função da temperatura.

A partir de observações de gráfico de ganho de massa em função de temperatura, Fig. 50, é possível dizer que: o ganho de massa para as amostras AN e AY3N foi de 1,8 e 2,0 %, respectivamente; a cinética de oxidação para os dois compósitos é similar até aproximadamente 300 °C; acima de 300 °C a taxa de oxidação de AY3N é menor que de AN; em aproximadamente 700 °C há o aumento abrupto na taxa de oxidação de AY3N, identificado por uma deflexão na curva nesta temperatura.

Acredita-se que da mesma forma que a fase YAG modifica os mecanismos de sinterização da alumina (seção 5.1.1), a fase YAG também atua nos fenômenos de superfície dos grãos de NbC, influenciando de alguma forma a cinética de oxidação do NbC. Para melhor compreensão da cinética de oxidação dos compósitos, análises de TG/TD/DSC simultâneas, devem ser feitas.

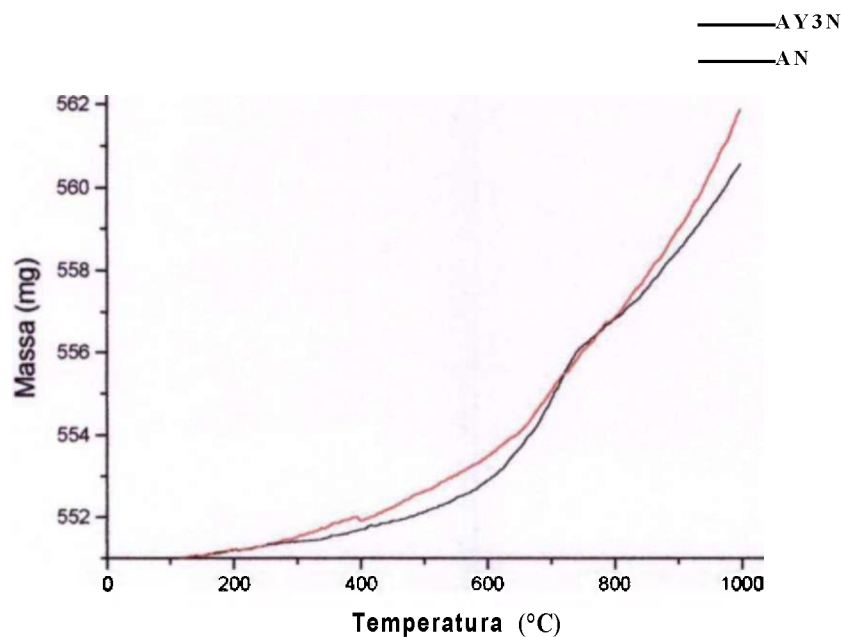


Fig. 50 - Gráfico de análise termogravimétrica (ATG), ganho de massa x temperatura.

#### 5.4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

##### 5.4.4.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear

O coeficiente de expansão térmica linear dos corpos de prova foram calculados experimentalmente utilizando-se os dados obtidos das curvas de expansão térmica linear em função da temperatura, obtidas em ensaios de dilatométrica.

O cálculo do coeficiente de expansão térmica linear foi efetuado entre 300 e 1000 °C. A faixa de temperatura abaixo de 300 °C foi descartada porque a acomodação térmica dos dispositivos de medição do dilatômetro ocorre entre 20 e 300 °C.

A norma ASTM E 831-81 recomenda que o cálculo de  $\alpha$  seja realizado em curvas corrigidas e em intervalos de temperatura não inferiores a 100 °C, para obtenção de dados mais precisos. A curva de correção, neste caso de primeiro grau, é a representação dos pontos da curva por uma reta. Quanto mais próximo de 1 for o índice de confiabilidade desta reta, mais fiéis são os dados que ela representa. O índice de confiabilidade das curvas de correção de A, AN, AY05N, AY1N e AY3N são respectivamente: 0,99967; 0,99997; 0,99995; 0,99927 e 0,99986. A Fig. 51 apresenta as curvas individuais de cada corpo de prova e suas respectivas curvas de correção.

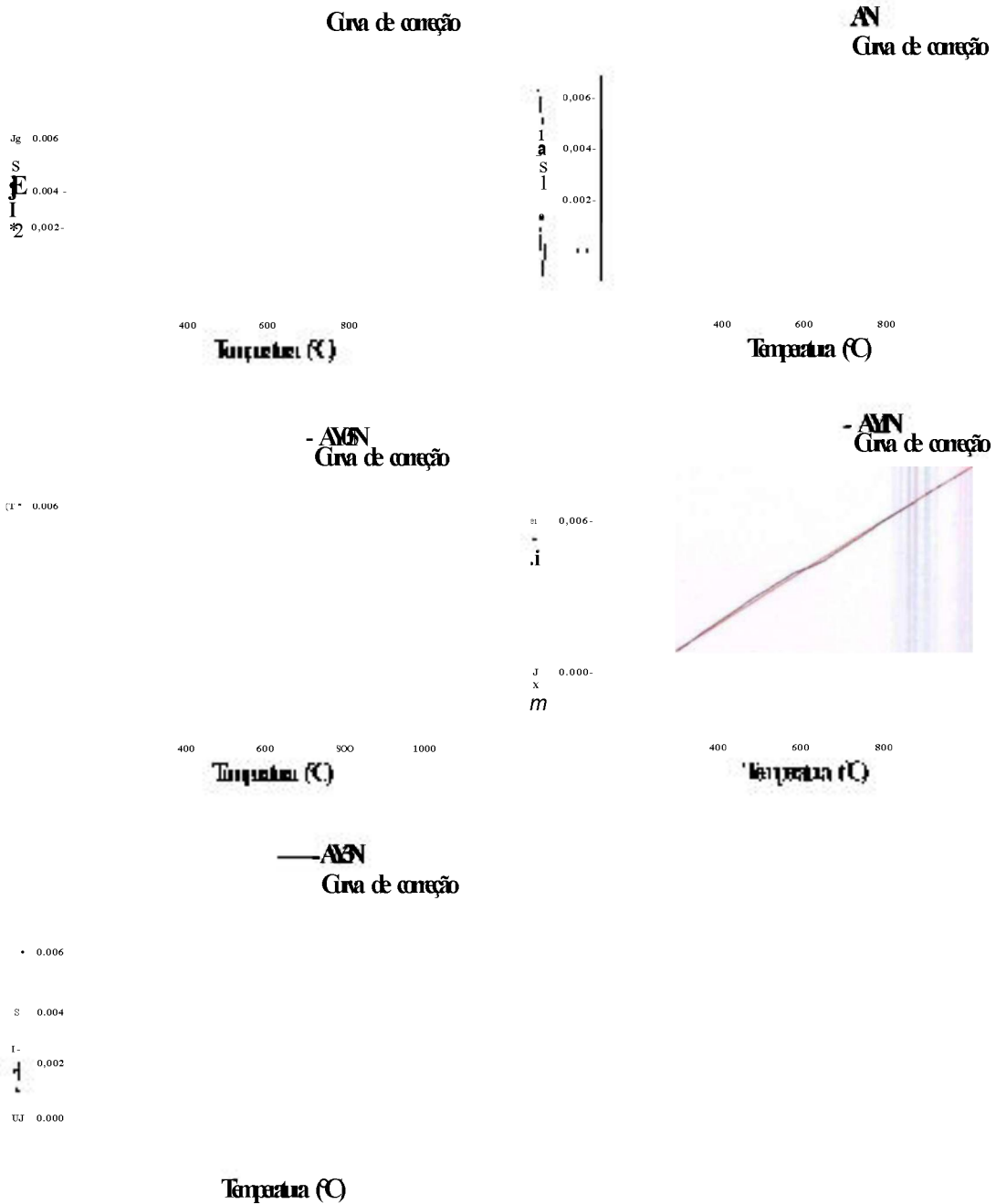


Fig. 51 - Curvas de expansão térmica linear e suas respectivas curvas de correção em função da temperatura: a) A, b) AN, c) AY05N, d) AY1N e e) AY3N.

A comparação entre as curvas experimentais de expansão térmica linear em função da temperatura são apresentadas na Fig. 52. O comportamento das curvas é semelhante, não sendo observadas diferenças significativas quanto ao grau de inclinação entre elas, no intervalo de 300 a 1000°C.

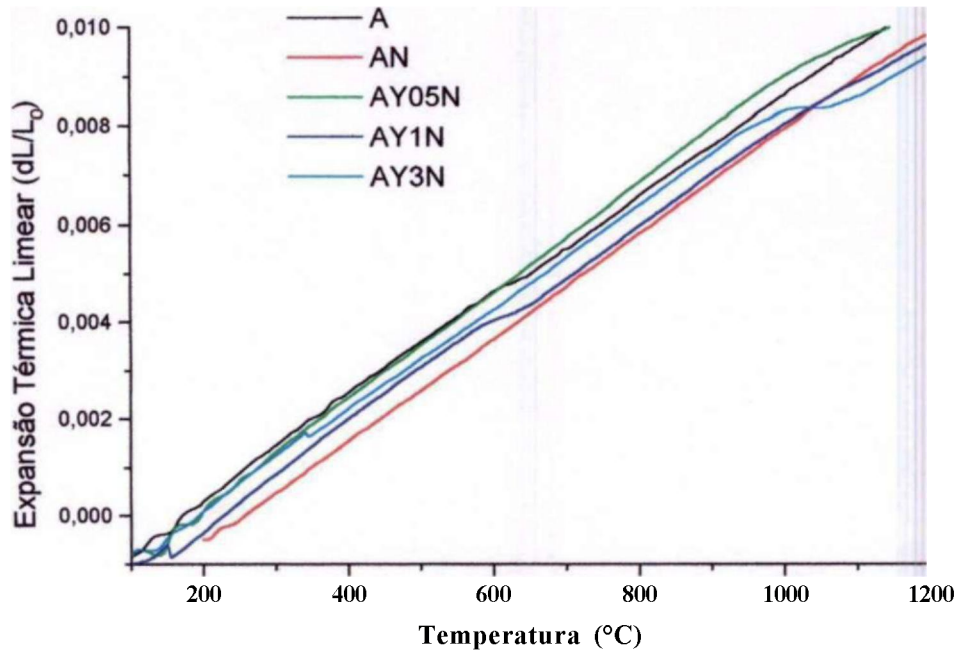


Fig. 52 - Curvas de expansão térmica linear em função da temperatura.

Os valores dos coeficientes de expansão térmica linear em intervalos de temperatura de 100 °C foram obtidos das curvas da Fig. 52, porque o cálculo em intervalos curtos, 100 °C, não necessita de curvas de correção; e os coeficientes de expansão térmica linear entre 300 e 1000 °C, foram obtidos das curvas da Fig. 52, pois a norma ASTM E 831-81 sugere que os dados para o cálculo em intervalos de temperatura superiores a 100 °C, sejam retirados de curvas corrigidas. Os valores calculados são apresentados na Tab. 18.

Considerando a inexistência de dados sobre a expansão térmica linear do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  na literatura, os resultados experimentais podem ser comparados com os valores obtidos na literatura para a alumina pura sem aditivos. O coeficiente de expansão térmica linear médio da alumina entre 100 e 1000 °C é de  $8,8 \text{ E-}6 \text{ } ^\circ\text{CT} \pm 2,5\%$ <sup>[79]</sup>. Pode-se considerar que os valores de  $\alpha$  para todas as composições estudadas, entre 300 e 1000°C, são similares ao valor de  $\alpha$  da alumina encontrado na literatura. Dos valores obtidos dos coeficientes de expansão térmica linear, é possível avaliar a independência desta propriedade em relação às adições de ítria e carbeto de nióbio à alumina, visto a proximidade dos valores obtidos.

Tabela 18 - Coeficientes de expansão térmica linear por faixa de temperatura.

Amostras	Coeficiente de Expansão Térmica Linear (°C )							
	Intervalo de Temperatura (°C)							
	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	300-1000
A	1,09 E-5	1,04 E-5	1,03 E-5	8,79 E-6	1,10 E-5	9,95 E-6	1,04 E-5	9,90 E-6
AN	1,09 E-5	1,04 E-5	1,06 E-5	1,08 E-5	1,09 E-5	1,05 E-5	1,06 E-5	1,03 E-5
AY05N	1,12 E-5	1,09 E-5	1,06 E-5	1,13 E-5	1,12 E-5	1,13 E-5	1,03 E-5	1,09 E-5
AY1N	1,15 E-5	1,07 E-5	9,48 E-6	8,51 E-6	1,10 E-5	1,04 E-5	1,00 E-5	9,89 E-6
AY3N	9,59 E-6	1,04 E-5	9,89 E-6	1,09 E-5	1,06 E-5	1,02 E-5	8,80 E-6	1,00 E-5

#### 5.4.4.2 Difusividade Térmica

A difusividade térmica,  $k$ , está relacionada com o fluxo de calor que passa por um material, sendo expressa em área, por onde o fluxo de calor incide, por unidade de tempo, no sistema internacional,  $k$  é expresso em  $m^2/s$ <sup>178</sup>! Os valores mais altos de  $k$  são alcançados em materiais que apresentam: o mínimo de desordem estrutural, ou seja, constituídos de um único elemento; com estruturas formadas com elementos de peso atômico similar e, com estruturas sem átomos em solução sólida<sup>156</sup>! Em compósitos de matriz cerâmica, outros fatores também afetam a difusividade térmica são: presença de segunda fase particulada; porosidade, microtrincas, fase vítrea, contornos de grão e tamanho de grão. Soluções sólidas atuam negativamente na difusividade, pequenas diferenças de raio iônico e distribuição eletrônica, resultam em distorções da rede suficientes para aumentar o espalhamento da onda de calor e causar a diminuição da condutividade térmica do material<sup>156</sup>.

Os valores de difusividade térmica foram determinados por análises em difusivímetro utilizando-se a metodologia de Cowan<sup>[82][116]</sup>, os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores experimentais da difusividade térmica das composições.

Amostras	Difusividade Térmica (m <sup>2</sup> /s)				
	Temperatura (°C)				
	800	900	1000	1100	1200
A	1.8E-06	1.6E-06	1,5E-06	1,4E-06	1.3E-06
AN	2,0E-06	1,9E-06	1,8E-06	1,7E-06	1.6E-06
AY05N	2,0E-06	1.8E-06	1.7E-06	1,6E-06	1.5E-06
AY1N	2,0E-06	1,9E-06	1.7E-06	1,6E-06	1,5E-06
AY3N	1,9E-06	1.8E-06	1,7E-06	1.6E-06	1.5E-06

Os valores de difusividade térmica da alumina, 1,5E-6 e 1,3E-6 m<sup>2</sup>/s, são compatíveis com valores encontrados na literatura<sup>156(117)</sup>, 1,5E-6 e 1,36E-6 m<sup>2</sup>/s a 1000 e 1200 °C, respectivamente.

A Fig. 53 apresenta os resultados experimentais de difusividade térmica em função da temperatura obtidos por difusivímetro.

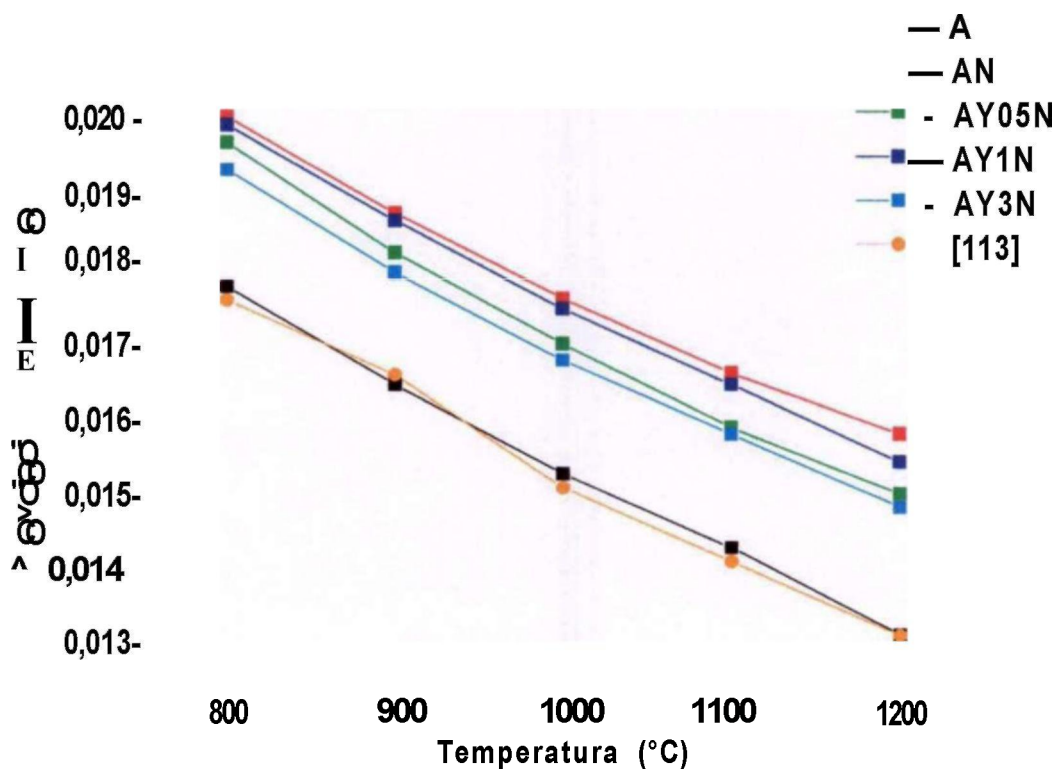


Fig. 53 - Gráfico da difusividade térmica das amostras com diferentes composições em função da temperatura, obtida pela metodologia de Cowan<sup>182[11]</sup>.

A análise dos dados da Fig. 53 permite dizer que: a) a difusividade térmica varia quase que linearmente na faixa de temperatura de ensaio; b) a difusividade de AN é superior a de A e o mesmo comportamento é obtido quando os valores de difusividade do NbC e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são substituídos na regra das misturas, visto que a difusividade do NbC é superior a da alumina; c) AY05N, AY1N e AY3N apresentam difusividades intermediárias entre A e AN. A difusividade térmica dos compósitos contendo YAG é afetada por um conjunto de fatores: presença de solução sólida, alumina-ítria, aumentando a dispersão do calor; presença da fase YAG, que por ser descontínua, diminui a taxa de transferência de calor e; menores tamanhos de grãos em relação a AN, o que aumenta a quantidade de discontinuidades.

#### 5.4.4.3 Condutividade Térmica

A condutividade térmica, K, é proporcional à difusividade térmica e determina a taxa de transferência de calor durante o tratamento térmico na fabricação ou durante seu uso. Materiais cerâmicos com baixa condutividade térmica podem ser utilizados como isolantes térmicos e, cerâmicas com elevada condutividade térmica como ferramentas de corte, pois são resistentes a choque térmico.

A Tab. 20 apresenta os valores de condutividade térmica calculados segundo a Eq. 11 (seção 4.8.6.2). Para melhor visualização e avaliação, os dados da tabela são apresentados graficamente na Fig. 54.

Tabela 20 - Valores de condutividade térmica calculados.

Amostras	Condutividade Térmica (W/mK)				
	1073K	1173K	1273K	1373K	1473K
A	8,8	8,0	7,6	7,3	7,0
AN	10,1	9,8	9,5	9,1	8,8
AY05N	10,0	9,2	8,9	8,5	8,2
AY1N	10,0	9,7	8,8	8,5	8,2
AY3N	9,4	9,1	8,8	8,5	8,1

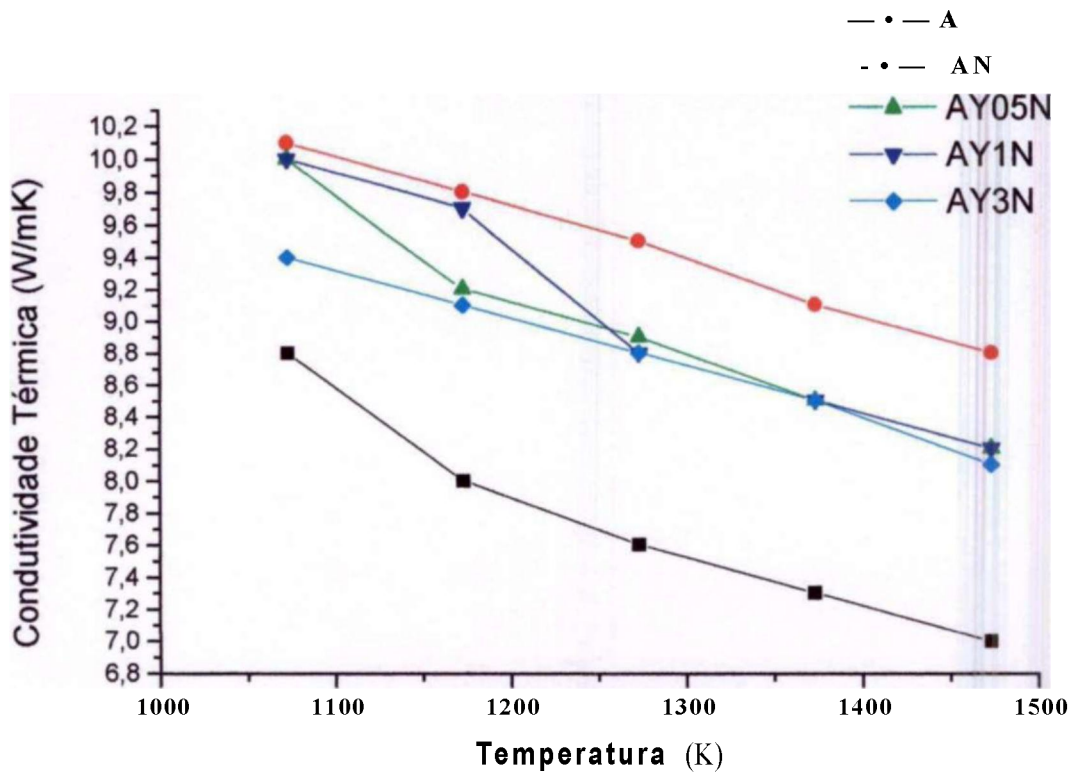


Fig. 54 - Gráficos da condutividade térmica em função da temperatura.

Os valores de condutividade térmica da alumina, A, são similares aos valores encontrados na literatura<sup>[3][56][117][118][119][120]</sup>, 7,22 e 6,67 W/mK, a 1000 e 1200 °C, respectivamente. A adição de NbC à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta a condutividade térmica em aproximadamente 25 %, por ser uma fase de maior condutividade. Os compósitos com adições de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam valores intermediários de condutividade, possivelmente devido ao efeito da: solução sólida, alumina-ítria; menores tamanho de grão e; fases descontínuas, que afetam a difusividade térmica da mesma forma que afetam a condutividade térmica.

A comparação dos resultados obtidos com valores da literatura de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, não foi possível, pois não foram encontrados valores de *K* nas temperaturas de ensaio, de 800 a 1200 °C. Da literatura foi obtido que a temperatura ambiente: a condutividade da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC são 33 W/mK<sup>[56][117]</sup> e 17 W/mK<sup>[80][111]</sup>, respectivamente. Com o comportamento das curvas de *K* em função da temperatura é exponencial; pode se concluir que se a condutividade do compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC deve ser maior que a condutividade da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, nas temperaturas de ensaio.

## 6. CONCLUSÕES

O processamento do compósito à base de  $Al_2O_3$ -NbC 20 % em massa, mostrou-se adequado, pois os materiais apresentam boa densificação após tratamento térmico a 1750 °C/15 min, sem aplicação de pressão, obtendo valores de densidade acima de 99,2 % da densidade teórica e baixa perda de massa < 1%.

A adição de NbC à alumina, retarda o início da retração, fazendo com que o processo ocorra em temperaturas mais elevadas; por ser um particulado inerte e rígido, que causa o bloqueio dos mecanismos de difusão;

Adições de (0,5; 1 e 3 %) ítria ao compósito  $Al_2O_3$ -NbC, produzem novos deslocamentos, do início da retração, para temperaturas mais elevadas; as taxas de retração são mais elevadas, e os compósitos atingem densidades ~ 99%;

A presença de ítria provoca o aparecimento de um pico anômalo nas curvas de taxa de retração, a aproximadamente 1500 °C. Este pico, deve estar relacionado ao aumento da solubilidade do ítrio na alumina a temperaturas superiores a 1500 °C, com aceleração do processo difusional e, portanto, da densificação. Outro efeito que deve estar associado, é que com o aumento da solubilização do ítrio na alumina, diminui a quantidade de YAG nos contornos de grão e pontos triplos, reduzindo as barreiras para o processo difusional entre os grãos de  $Al_2O_3$ ;

As adições de NbC e de  $Y_2O_3$ , atuam na densificação da alumina de maneira bem diferenciada; o NbC funciona de forma mais estrutural, impondo barreiras físicas à densificação da matriz e o  $Y_2O_3$  atua nos fenômenos de superfície das partículas de alumina e, entrando em solução sólida, modifica a cinética de sinterização.

Após a sinterização, foram identificadas as seguintes fases, de acordo com a composição das amostras: ot- $Al_2O_3$ ,  $Al_5Y_3O_{14}$  (YAG) e NbC, para as amostras AY05N, AY1N e AY3N; a- $Al_2O_3$  e NbC para as amostras AN; e ct- $Al_2O_3$  para as amostras A. As fases secundária estão distribuídas homogeneamente na matriz.

A adição de 20% de NbC à alumina causa a diminuição do tamanho de grão da matriz e as adições de ítria (0,5 - 3%), proporcionam nova redução.

Os compósitos oxidam quando sofrem tratamento térmico ao ar a elevadas temperaturas e as seguintes fases foram formadas:  $\text{Nd}_2\text{O}_5$ , para as amostras contendo ítria e  $\text{Nd}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as amostras sem ítria.

A adição de NbC a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proporciona sensível aumento do módulo de elasticidade, de 379 para 405 GPa, e adições de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,5, 1 e 3 % em massa), provocam novo aumento, para 415 GPa. Este aumento deve estar relacionado com a microestrutura dos compósitos, que contém pequenos grãos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , envolvidos pela fase YAG; esta promove maior coesão dos grãos aumentando a resistência intergranular do compósito. Os valores do módulo de elasticidade dos compósitos contendo ítria, são equivalentes aos do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC 30% em massa, que é utilizado como ferramenta de corte.

A adição de NbC à alumina, propicia aumento da dureza em relação a alumina, devido a introdução da segunda fase rígida e inerte; a introdução de ítria proporciona redução da dureza e tenacidade do compósito, porque a fase YAG é a mais dúctil do compósito. Os valores de dureza e tenacidade à fratura do compósito AN,  $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  é superior aos do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC 30% em massa, encontrados na literatura, entre 4,0 e  $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . A observação das trincas geradas pelo teste de impressão Vickers, permite dizer que são do tipo Palmqvist.

Adições de NbC e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  parecem não influenciar os valores de coeficiente de expansão térmica linear da alumina. Os valores obtidos experimentalmente para os compósitos e para a alumina, são similares.

A adição de NbC aumenta a difusividade e condutividade térmica da alumina; e adições de ítria ao compósito faz ocorrer leve diminuição de difusividade e condutividade térmica em relação a AN. Este efeito está associado formação de solução sólida, alumina-ítria, que aumenta a dispersão do calor.

Considerando as propriedades mecânicas e térmicas do compósito estudado serem similares ao compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC 30% em massa; o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NbC 20% em massa, é o que apresenta melhor conjunto de propriedades, e está se mostrando bastante promissor para ser utilizado como material para produção de ferramentas de corte.

**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Ohring, M.; "Engineering Materials Science", Academic Press, First edition, (1995).
- [2] Chiang, Y.M., Birnie III, D., Kingery, W.D.; "Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering", John Wiley & Sons Inc, (1997).
- [3] Kingery, W.D.; Boven, H.K.; Uhlmann, D.R.; "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons Inc, 2<sup>nd</sup> edition, (1976).
- [4] Reed, J.S; "Principles of Ceramics Processing", 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc, (1995).
- [5] Warren, R.; "Ceramic-Matrix Composites", Chapman and Hall Inc, (1992).
- [6] Mills, B.; "Recent Development in Cutting Tool Materials", J. Mat. Proc. Tech., 56, 16-23, (1996).
- [7] Furukawa, M.; "Alumina Ceramic Tools"; Am. Ceram. Soc. Bull., 62 [12] 1384 (1993).
- [8] Krell, A.; Blank, P.; Berger, Richter, L.V.; "Alumina Tools for Machining Chilled Cast Iron, Hardened Steel", Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [12] 65-73, (1999).
- [9] Brandt, G.; "Ceramic Cutting Tools, State of the Art and Development Trends", Mat. Tech, 14.1, 17-24, (1999).
- [10] Pasotti, R.M.R.; "Obtenção e Caracterização do Compósito  $Al_2O_3$ -NbC e o efeito da adição de  $Y_2O_3$  na sua Sinterização", Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, (1999).
- [11] Ferreira, V.; "Processamento e Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito  $Al_2O_3$ -NbC", Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, (2001).
- [12] Ravikian, A.; "Transformation of Polishing Grooves into Ridges on the Worm Surface of Alumina", J. Am. Ceram. Soc, 82 [11], 261, (1999).
- [13] Naslain, R.; "Ceramic Matrix Composite", Journal of the European Ceramic Society 18, 1795, (1998).
- [14] Cho, J.; Chan, H.M., Harmer, M.P. and Rickman, J.M., "Influence of Yttrium Doping on Grain Misorientation in Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc, 81 [11], 3001-3004, (1998).
- [15] Gitzen, W.H.; "Alumina as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, Inc., (1970).
- [16] Castanho, S.R. H.M.; "Contribuição ao Estudo da Influência de Impurezas e

Distribuição do Tamanho de Partículas na Sinterização e microestrutura da Alumina", Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, (1990).

[17] Chawla, K.K.; "Ceramic Matrix Composites", Chapman & Hall, (1993).

[18] Scheider, S.J; "Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses", ASM Int., V. 4, (1991).

[19] Gulgun, M.A, Putlayev, V., Rühle, M.; "Effects of Yttrium Doping  $\alpha$ -Alumina: I, Microstructure and Microchemistry", J. Am. Ceram. Soc, 82 [7], 1849-1856, (1999).

[20] Ishigaki, T., Sato, K.; Moriyoshi Y; "Pressureless Sintering of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites", J. Mater. Sei. Lett., 8, 678-680 (1989).

[21] Fang,J.; Thompson, M.; Harmer, M.; Chan, H.; "Sintering Behavior of Ultra-High Purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Y and La", Sintering Technology, Ed. German, K.M., Messing, G.L., Cornwall, R.G., Dekker, M., USA, (1996).

[22] Dorre, E., Hübner, H.; "Alumina", Springer-Verlag, Berlin, (1994).

[23] Fenk, B.; Opielka, H.; Kuhnemann, S.; Gulgun,M.; Bischoff, E.; "A Study of Microstructural Imaging of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Bimodal Grain Size Distribution", Prakt. Metallogr., 36,433-445, (1999).

[24] Towata, A., Hwang, HJ., Yasuoka, M., and Sando, M.; "Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber", J. Am. Cer. Soc, 81 [9], 2469-72 (1998).

[25] Thompson, A. M.; Soni K. K.; Chan, H. M.; Harmer, M. P.; Williams, D. B.; Chabal, J. M. and Levi-Setti, R; "Dopant Distribution in Rare-Earth-Doped Alumina", J. Am. Cer. Soc, 80, 373-76 (1997).

[26] Wang,S.; Akatsu,T.; Tanabe,Y.; Nakagawa, Z.; Yasuda, E.; "Eutetic Precipitation of Spinel Solid Solution-Yttrium Aluminum Garnet (YAG) System", J. Am. Ceram. Soc, 81, 263-265, (1998).

[27] Niihara, K.; "New Design of Structural Ceramics-Ceramics Nanocomposites", J. Am. Ceram. Soc. Jpn., 99, 974-976, (1991).

[28] Pampuch, R; "Constitution and Properties of Ceramics Materials", Elsevier, (1991).

[29] Cao, D.M.; Feng, B.; Meng, W.J.; Rehn; L.E.; Baldo; P.M.; Khonsari, M.M.; "Friction and Wear Characteristics of Ceramic Nanocomposite Coatings: Titanium Carbide/Amorphous Hydrocarbon", Applied Physics Letters, 79 [3], 329-331, (2001).

[30] Meyers, M.A.; Olevsky, A.E.; Ma, J.; Jamet, M.; "Combustion Synthesis/Densification of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite", Mat. Sei. Eng. A, 311, 83-99, (2001).

[31] Xia, T.D.; Munir, Z.A.; Tang, Y.L.; Zhao, W.J.; Wang, T.M.; "Structure Formation in

- the Combustion Synthesis of  $Al_2O_3$ -TiC Composites", J. Am. Ceram. Soc., 83 [3], 507-512, (2000).
- [32] Zurbuchen, M.A.; Carim, A.H.; "Strength and Microstructure of Brazed Alumina-Silicon Carbide Ceramic-Matrix Composites", J. Am. Ceram. Soc, 82 [3], 705-710, (1999).
- [33] Munford, M.L.; Passoti, R.M.R.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.; "Sinterização do Sistema Alumina-Carbeto de Nióbio", 4º Seminário de Metalurgia do Pó, Anais, São Paulo/SP, p.69-75, (1995).
- [34] Acchar, W.; Martinelli, A.E.; Vieira, F.A.; Cairo, C.A.A.; "Sintering behaviour of alumina-tungsten carbide composites"; Mat. Sci. Eng., A284, 84-87, (2000).
- [35] Dernovsek, O.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.; Acchar, W.; Greil, P.; "Reaction Bonded Niobium Carbide Ceramics from Polymer-filler mixtures", J. Mat. Scie., 35, 2201-2207, (2000).
- [36] Acchar, W.; Martinelli, A.E., Cairo, C.A.A.; "Reinforcing  $Al_2O_3$  with W-Ti mixed carbide", Mat.Lett, 46, 209-211, (2000).
- [37] Acchar, W.; Greil, P.; Martinelli, A.E.; Cairo, C.A.A.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.; "Sintering behavior of alumina-niobium carbide composites"; J. Eur. Ceram. Soc , 20, 1765-1769, (2000).
- [38] Rumbao, A.H.; Rocha, R.M.; Bressiani, J.C.; Bressiani, A.H.A.; "Estudos de Densificação do Compósito  $Al_2O_3.Y_2O_3.NbC$ ", Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, (2000), CD.
- [39] Rumbao, A.H.; Bressiani, J.C.; Bressiani, A.H.A.; "Dureza e Tenacidade do Compósito Alumina-Carbeto de Nióbio" - Anais do 14º Cong. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; CD Ref: 254/09 - 10 pg - São Pedro / SP (2000).
- [40] Rumbao, A.H.; Bressiani, J.C.; Bressiani, A.H.A.; "Influence of Yttrium Oxide Doping on Microstruture of Alumina-Niobium Carbide Composites" - Anais do 3ª Powder Technology; CD, 6 pg - Florianópolis / SC (2001) e aceito para publicação na revista Materials Science Fórum.
- [41] Wahi; RP, Ilchner, B; "Fracture-Behavior of Composites Based on  $Al_2O_3$ -TiC", J Mater Sci 15: [4], 875-885, (1980).
- [42] Watanabe, M; Fukuura, I; "Strength of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3$ -TiC Ceramics in Relation to their Fracture Sources", Am. Ceram. Soc. Bull. 60 [3], 394-394, (1981).
- [43] Takamasa, I; Kimitoshi, S; Yusuke, M; "Pressureless Sintering of TiC- $Al_2O_3$

- Composites", *J. Mat. Sci. Lett.* 8,678-80, (1989).
- [44] Adachi, S; Wada, T; Mihara, T; "High-Pressure Self-Combustion Sintering of Alumina-Titanium Carbide Ceramic Composite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [5], 1451-52, (1990).
- [45] Kim, Y-W; Lee, J-G; "Pressureless Sintering of Alumina-Titanium Carbide Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (8), 1333-37, (1989).
- [46] Rabin, B.H; Korth, G.E; Williamson, R.L; "Fabrication of Titanium Carbide-Alumina Composites by Combustion Synthesis and Subsequent Dynamic Consolidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (7), 1156-57, (1990).
- [47] Chae, K-W; Kim, D-Y; "Sintering of  $Al_2O_3$ -TiC Composite in Presence of Liquid Phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1), 257-59, (1995).
- [48] Bowen, C.R; Derby; B.; "The Formation of TiC/ $Al_2O_3$  Microstructures by a Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction", *J. Mat. Sci.* 31, 3791-3803, (1996).
- [49] Laarz, E; Carlsson, M; Viven, B; Johnsson, M; Nygren, M; Bergstrom, L; "Colloidal Processing of  $Al_2O_3$ -based Composites Reinforced with Tin and TiC Particulates, Wiskers and nanoparticles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21,1027-1035, (2001).
- [50] Gong. J; Miao, H; Zhao, Z; "Effect of TiC-particle Size on Sliding Wear of TiC Particulate Reinforced Alumina Composites", *Materials Letters*, 53,258-261, (2002).
- [51] <<http://www.ppm.be.ca/tic.htm>> (mar/2002);
- [52] <[http://www.reade.com/Products/Carbides/Titanium\\_carbide.html](http://www.reade.com/Products/Carbides/Titanium_carbide.html)> (mar/2002);
- [53] <[http://www.micronmetals.com/titanium\\_carbide.htm](http://www.micronmetals.com/titanium_carbide.htm)> (mar/2002);
- [54] <<http://www.ultramet.com/carbide.htm>> (mar/2002);
- [55] Stuart, H.; "Niobium", *Proceedings of the International Symposium on Niobium*, Sao Francisco, California/EUA, Nov. 8-11, (1984).
- [56] Richerson, D.; "Modern Ceramic Engineering, properties, processing and use in design"; Marcel Dekker, 2<sup>nd</sup> edition, p.516, 523, 535 (1992).
- [57] German, R; "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons, 1<sup>st</sup> edition, (1996).
- [58] Swan, W.V; "Materials Science and Technology", vol. 11 - Structure and Properties of Ceramics - cap.3 - Nitride Ceramics - VCH, (1996).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [59] Keva, M; "Desenvolvimento de Compósitos Refratários de SiC-AIN e SiC-SiAlON", Tese de Doutorado, IPEN/SP, (2000).
- [60] Walker, Jr. W. J.; Reed, J. S.; Verma, S. K.; "Influence of Granule Character on Strength and Weibull Modulus of Sintered Alumina"; J. Am. Ceram. Soc, 82 [1], 50-56, (1999).
- [61] US Department of the Army, "Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature"; MIL-STD-1942 (MR), American Army National Standards, EUA, (1983).
- [62] American Society for Testing and Materials-ASTM; "Flexural Properties of Fired Dry-Pressed White Ware Specimens at Normal Temperature"; ASTM C328-56, ASTM Committee C21, EUA, (1956).
- [63] Yeheskel, O., Tevet, O.; "Elastic Moduli of Transparent Yttria"; J. Am. Ceram. Soc, 82 [1], 136-144, (1999).
- [64] Asmani, M.; Kermel, C; Leriche, A.; Ourak, M.; "Influence of Porosity on Young's Modulus and Poisson's Ratio in Alumina Ceramics"; J. Eur. Ceram. Soc, 21, 1081-1086, (2001).
- [65] McColm, I.J; "Ceramic Hardness", Plenum, 1<sup>st</sup> edition, (1990).
- [66] Quinn, J.B.; Quinn, G.D.; "Indentation Brittleness of Ceramics: a fresh approach", J. Mat. Sci., 32,4331-4346, (1997).
- [67] Anstis, G.R.; Chantikul, P.; Lawn, B.R.; Marshall, D.B.; "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, direct crack measurements", J. Am. Ceram. Soc, 64, 533-538, (1981).
- [68] Iost, A.; Bigot, R.; "Indentation Size Effect: Reality or Artefact", J. Mat. Sci., 31, 3573-3577, (1996).
- [69] Padilha, A. F.; "Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades", Hemus, (1997).
- [70] Evans, A.G.; Faber, K.T.; "Toughening of Ceramics by Circumferential Microcracking"; J. Am. Ceram. Soc, 64 [7], 394-398, (1981).
- [71] Liang, K.M.; Fantozzi, G.; "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", J. Mat. Sci., 25,207-214, (1990).
- [72] Cook, R.F.; Pharr, G.M.; "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics", J. Am. Ceram. Soc, 73, 787-817, (1990).

- [73] Ponton, C.B.; Rawlings, R.D.; "Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Part 1: Review of Literature and Formulation as Standard Indentation Toughness Equations", *Mat. Sci. Tech.*, 5, 865-872, (1989).
- [74] Lawn, B.R.; Evans, A.G.; Marshall, D.B.; "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramic: The Median/Radial Crack System"; *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, [9-10], 574-581, (1980).
- [75] Niihara, K.; "A fracture mechanics analysis of indentation - induced Palmqvist cracks in ceramics", *J. Mat. Sci. Lett.*, 2, 221-223, (1983).
- [76] Cook, S.G.; King, J.E.; Little, J.A.; "Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and sialon ceramics", *Mat. Sci. and Tech.*, 11, 1093-1098, (1995).
- [77] Hammett, W.F.; "Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses", *Thermophysical Properties*, ASM Int., V. 4, p.610-12 (1991).
- [78] Touloukian, Y. S.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; "Thermophysical Properties of Matter - Theory of Thermal Expansion of Solids", *Plenum Press*, Vol. 12, USA, 3a-26a, (1975).
- [79] American Society for Testing and Materials-ASTM; "Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermodilatometry"; *ASTM E 831-81*, (1981);
- [80] Abrao, A.M; Aspinwall, D.K; "Temperature Evaluation of Cutting Tools During Machining of Hardened Bearing Steel Using Polycrystalline Cubic boron Nitride and Ceramic Cutting Tools", *Mat. Sci. Tech*, 13, 445-50, (1997).
- [81] Touloukian, Y. S.; "Theory of Thermal Conductivity of Nonmetallic Solids", *Plenum Press*, Vol.2, 3a-25a, (1970).
- [82] Touloukian, Y.S.; Powell, R.W.; Ho, C.Y.; "Thermophysical Properties of Matter - Thermal Diffusivity", *Plenum Press*, Vol. 10, USA, 3a-3a, (1973).
- [83] Yasuda, I.; Matsuzaki, Y.; Yamakawa, T.; Koyama, T.; "Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Alumina-Dispersed Doped Lanthanum Gallates", *Solid State*, 135, 381-388, (2000).
- [84] Szekely, J; Evans, J.W; Sohn, H.Y; "Gas-Solid Reactions", *Academic Press*, (1976).
- [85] Doraiswamy, L.K; Sharma, M.M; "Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design, vol.1, John Wiley & Sons, (1984).
- [86] Shimada, S; Ishi, T; "Oxidation Kinetics of Zirconium Carbide at Relatively Low Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [10], 2804-2808, (1990).
- [87] Shimada, S; Kozeki, M; "Oxidation of TiC at Low Temperature", *J. Mat. Sci.*, 27,

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1869-1875,(1992).

[88] Shimada, S; Inagaki, M; Matsui, K; "Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the Temperature Range of 480° to 600°C", J. Am. Ceram. Soc, 75 [10], 2671-78, (1992).

[89] Shimada, S., Inagaki, M., "A Kinetic Study on Oxidation of Niobium Carbide"; Solid State Ionic, 63-65, 312-317, (1993).

[90] Shimada, S; "A Kinetic and Thermoanalytical Study on Oxidation Powder and Single-Crystal of Niobium Carbide", Oxidation of Metals, 42 [5/6], 357-73, (1994).

[91] Shimada, S.; Inagaki, M.; Suzuki, M.; "Microstructural Observation of ZrC/ZrO<sub>2</sub> Interface Formed by Oxidation of ZrC", J. Mat. Res., 11 [10], 2594-97, (1996).

[92] Gizzi, D.; Guzzardi, G.; Montozzi, M.; Cignini, P.L; "Kinetic of High Temperature Oxidation of Refractory Carbides", Solid State Ionic, 101-103, 1243-1250, (1997).

[93] Gizzi, D; Montozzi, M; Cignini, P.L; "Apparent Oxygen Solubility in Refractory Carbides", Solid State Ionic, 123, 1-10, (1999).

[94] Gizzi, D; Montozzi, M; Cignini, P.L; "Oxidation Kinetics of Refractory Carbides at Low Oxygen Partial Pressures", Solid State Ionic, 123,11-18, (1999).

[95] Shimada, S.; "Interfacial Reaction on Oxidation of Carbides with Formation of Carbon", Solid State Ionic, 141-142, 99-104, (2001).

[96] Parlouer P.L; Chan, I; "Calorimetry, Dilatometry at High Temperature: Recent Developments in Instrumentation and Applications", Am Ceram Soc. Bull., 80 (7), 31-37, (2001).

[97] Tomasi, R; Del Prette, L; Chinelatto, L. S. A; Chinelatto, A. S. A; "Influence of Atmosphere and Heating Curve on the Microstructural Evolution of Submicron Alumina Powder During Sintering",

[98] Sato, E; Carry, C; "Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained Alumina", J. Am. Ceram. Soc, 79 [8], 2156-60, (1996).

[99] Pinto, L.C.M.; "Quantikov - Um Analisador Microestrutural para Ambiente Windows", Tese de Doutorado, IPEN/SP, (1996).

[100] Bolton, J.D.; Gant, A.J.; "Fracture in Ceramic-reinforced metal matrix composites based on high speed steel", J. Mater. Sci., 33, 939-953, (1998).

[101] Gordo, E.; Velasco, F.; Anton, N.; Torralba, J.M.; "Wear Mechanisms in High Speed Reinforced with (NbC)<sub>p</sub> and (TaC)<sub>p</sub> MMCs", Wear, 239, 251-259, (2000).

[102] Acchar, W.; Greil, P.; Martinelli, A.E.; Vieira, F.A.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.; "Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the densification and mechanical properties of alumina-

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- niobium carbide composites", *Ceramics International*, 27,225-230, (2001).
- [103] Rak, Z.S.; Czechowski, J.; "Manufacture and Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN Particulate Composites", *Key Engineering Materials*, 132-136,2048-2051, (1997).
- [104] Wang, H.Z.; Gao, L.; Guo, J.K.; "The Effect of Nanoscale SiC Particles on the Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics", *Ceramics International*, 26, 391-396, (2000).
- [105] Rahaman, M.N.; Jonghe, L.C.; "Sintering of Ceramic Particulate Composite: Effect of Matrix Density", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2] 433-36, (1991).
- [106] Fan, C.L.; Rahaman, M.N.; "Factors Controlling of Ceramic Particulate Composites: I - Conventional Processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8] 2056-65 (1992).
- [107] Rahaman, M.N.; Jonghe, L.C.; "Sintering of Particulate Composite under a Uniaxial Stress", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [3] 603-606, (1990).
- [108] Mishra, R.S.; Mukherjee, A.K.; "Processing of High Hardness-High Toughness alumina matrix nanocomposites", *Materials Science Engineering A*, 301,97-101, (2001).
- [109] Silva, J.R.B.; Acchar, W.; Costa, J.A.P.; Losch, W.H.; "Study of the Surface Composition on Alumina-NbC Composites", *Phys. Stat. Sol., (a)* 187,1,113-118,(2001).
- [110] Blumenthal, W.R.; Taylor, S.T.; "High Temperature Fracture Toughness of Single Crystal Yttrium-Aluminum Garnet", *Acta Mater.*, 45 [7], 3071-78, (1996).
- [111] Whitney, E.D.; Vaidyanathan, P.N.; "Microstructural Engineering of Ceramic Cutting Tools", *Ceramic Bulletin*, 67, [6], 1010-1014, (1988).
- [112] Li, X.S.; Low, I.M.; "Evaluation of Advanced Alumina-based Ceramic Tool Inserts when Machining High-tensile Steel", *J. Mat. Sci*, 29, 3121-3127, (1994).
- [113] Masuda, M.; Sato, T.; Kori, T.; Chujo, Y.; "Cutting Performance and Wear Mechanism of Alumina-based Ceramic Tool Inserts when Machining Austempered Ductile Iron", *Wear*, 174, 147-153, (1994).
- [114] Burden, S.J.; Hong, J.; Rue, J.W.; Stromborg, C.L.; "Comparison of Hot-Isostatically-Pressed and Uniaxially Hot-Pressed Alumina-Titanium-Carbide Cutting Tools", *Ceramic Bulletin*, 67 [6], 1003-1005, (1988).
- [115] Baldoni, J.G.; Buljan, S.T.; "Ceramic for Machining", *Ceramic Bulletin*, 62 [2], 381-387,(1988).
- [116] Gomide, R.G.; "Influência do Teor de Gadolína no Processamento e nas Propriedades do Compósito Alumina-Gadolína", *Dissertação de Mestrado*, IPEN, (2001).
- [117] Munro, R.G.; "Evaluated Material Properties for a Sintered  $\alpha$ -Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] 1919-28, (1997).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [118] Santos, W.N.; Paulin Filho, P.I.; Taylor, R.; "Effect of Addition of Niobium Carbide on the Thermal Conductivity of Alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 807-811, (1998).
- [119] Ravichandran, K. S.; An, K., Dutton, R. E.; Semiatin, S. L.; "Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Monolithic and Multilayer Coatings of Alumina and Ytria-Stabilized Zirconia"; *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [3], 673-682, (1999).
- [120] Collin, M.I.K.; Rowcliffe, D.J.; "Influence of Thermal Conductivity and Fracture Toughness on the Thermal Shock Resistance of Alumina-Silicon-Carbide-Whisker Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [6], 1334-40, (2001).

*ipén* *cMn* CT!ÜE I federal I  
• SSSitfãS! Trabalhando em todo o Brasil

***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***  
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148  
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil  
[http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.

---