

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU**  
**EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> USANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Autor: Francisco Antônio Teixeira Guimarães

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

ITATIBA - SP  
2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

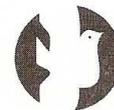
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> USANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Autor : Francisco Antônio Teixeira Guimarães**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone.

Agência Financiadora: Capes – março 2004/fevereiro 2006.

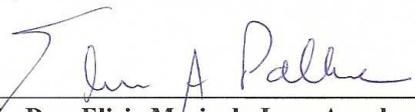
ITATIBA - SP  
2006

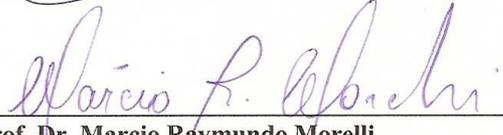


**ATA DE ARGÜIÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO  
FRANCISCO ANTONIO TEIXEIRA GUIMARÃES**

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro, do ano de dois mil e seis, às 10 horas, nas dependências da Universidade São Francisco, reuniu-se a Comissão da Banca Examinadora de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais da USF, para avaliação do Relatório de Atividades e do Trabalho de Pesquisa “**Produção e caracterização de nanocompósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> usando moagem de alta energia.**” apresentado pelo aluno Francisco Antonio Teixeira Guimarães, graduado em Engenharia Mecânica, pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, que concluiu os créditos exigidos para a obtenção do Grau de “Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais” segundo os registros constantes na Secretaria de Câmpus, Itatiba. Os trabalhos foram instalados às 10 horas pela Profa. Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, Orientadora do candidato e Presidente da Banca Examinadora, constituída pelos seguintes Professores: Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Marcio Raymundo Morelli, Doutor em Materials Science, pela University of Oxford e Vânia Caldas de Sousa, Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. A Banca Examinadora tendo decidido aceitar a dissertação, passou à Argüição Pública do candidato. Encerrados os trabalhos às 12 horas, os examinadores, consideraram o candidato aprovado e conseqüentemente apto a receber o título de “Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”. E, para constar, eu Profa. Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, lavrei a presente Ata, que assino juntamente com os demais membros da Banca Examinadora.

Itatiba, 24 de fevereiro de 2006.

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone**  
**Orientadora e Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa**

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eliria M.J.A. Pallone pela valiosa orientação, participação e incentivo na execução deste trabalho. A ela minha admiração e agradecimento.
- Aos técnicos de laboratório, especialmente ao José A. F. Baptista e Rafael C. Tarício pela amizade e colaboração direta ou indiretamente na conclusão deste trabalho.
- À CAPES pela bolsa concedida e a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.
- Aos alunos e colegas de laboratório pela amizade, companheirismo, sempre prontos em colaborar.
- À Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente à Vânia Trombini pela colaboração neste trabalho.
- À Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente à prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cecília A. C. Zavaglia pelo apoio e colaboração no levantamento bibliográfico.
- À Universidade São Francisco pela oportunidade concedida.
- Aos professores e funcionários da Universidade São Francisco que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- Aos meus familiares pelo carinho e encorajamento, especialmente aos meus pais, Alexandre e Nair, pelo incentivo em todos os momentos de

minha vida e a minha esposa e filho, Sandrinha e Vitor pela paciência nos momentos de dificuldades. Esta dissertação é dedicada a eles, a quem tanto devo.

## RESUMO

Os materiais cerâmicos especiais exibem: dureza excepcional, boa estabilidade química, boa resistência a altas temperaturas, baixa densidade e boa resistência ao desgaste. No entanto, os mesmos apresentam baixa tenacidade, tornando seu uso limitado. No final da década de 80, pesquisadores apresentaram melhoras significativas nas propriedades mecânicas de compósitos formados por uma matriz de alumina com inclusões nanométricas de SiC. A partir de então, vários estudos vêm sendo realizados buscando melhoras nas propriedades destes materiais. Neste trabalho foram comparados os efeitos da inclusão de 5% em volume de zircônia nanométrica em matriz de alumina e em matriz de alumina nanométrica e na seqüência comparados com alumina sem inclusões. Os pós nanométricos foram obtidos através de moagem de alta energia, que é um método que têm como característica principal sua eficiência, simplicidade e baixo custo. No processo de moagem de alta energia os pós nanométricos foram obtidos em um moinho de alta energia tipo SPEX Mixer /Mill. As amostras de alumina pura e dos nanocompósitos alumina-zircônia foram obtidas por técnicas convencionais de processamento cerâmico e foram caracterizadas física, microestrutural e mecanicamente. Os resultados deste trabalho mostram a eficiência da moagem de alta energia na produção de pós nanométricos. A inclusão de zircônia nanométrica promoveu um acréscimo na tenacidade à fratura, obtendo-se valores de  $K_{1C}$  de  $4,03\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para o nanocompósito alumina com 5% em volume de zircônia ambas nanométricas. Também para esse nanocompósito foi obtida uma taxa de desgaste de  $1,98\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  contra  $16,27\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  para a alumina pura.

Palavras - Chaves: Nanocompósitos, Alumina, Zircônia, Moagem de Alta Energia, Propriedades Mecânicas.

## ABSTRACT

The special ceramic materials show exceptional hardness, good chemical stability, good strength to high temperatures, low density and good wear resistance. However, they present low toughness, becoming its use limited. At the end of the 80s, researchers presented significant improvements in the mechanical properties of the composites formed by an alumina matrix with nanometric inclusions of SiC. From now on, several studies have been accomplished searching for improvements in the properties of these materials. In this work, the effects of 5% in the volume of nanometric zirconia inclusions in alumina matrix and in nanometric alumina matrix were compared and in the sequence, alumina without inclusions was compared. The nanometric powder was obtained through high-energy ball milling, a method that has efficiency, simplicity and low cost as main characteristic. In the high-energy ball milling process, the nanometric powders were obtained in a high-energy mill type SPEX Mixer /Mill. The pure alumina and alumina-zirconia nanocomposites samples were obtained by ceramic processing conventional techniques and characterized physically, microstructurally and mechanically. The results show the high-energy ball milling efficiency in the production of nanometric powder. The nanometric zirconia inclusions have promoted an increase in the toughness fracture, obtaining values of  $K_{1C}$  of  $4,03\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the alumina nanocomposite with 5% in zirconia volume, both nanometrics. For this nanocomposite, a wear tax of  $1,98\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  against  $16,27\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  for pure alumina was also obtained.

Key-words: Nanocomposites, Alumina, Zirconia, High-Energy ball Milling, Mechanical Properties.

## **PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO**

Ao longo dos trabalhos desenvolvidos durante esta dissertação foram geradas as seguintes publicações:

Trabalhos publicados / submetidos em eventos científicos.

- Guimarães, F.A.T.; Pallone, E.M.J.A. Produção e Caracterização de Nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Usando Diferentes Métodos de Obtenção. III Encontro de Pós-Graduação Stricto Sensu da Universidade São Francisco, 19 maio 2004, Itatiba, SP.
- Guimarães, F.A.T.; Pallone, E.M.J.A. Medida da Tenacidade à Fratura do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Usando o Método de Indentação. IV Encontro de Pós-Graduação Stricto Sensu da Universidade São Francisco, 11 maio 2005, Itatiba, SP.
- E.M.J.A. Pallone; C.A. Cairo; F.A.T. Guimarães; K.L. Silva; J.R. Moro. Processing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Diamond Nanostructured Composite. Fifth International Latin – American Conference on Powder Technology. October 26-29, 2005. Costa do Sauípe, Brazil.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                 |   |
|-----------------|---|
| $Al_2O_3$ ..... | Óxido de Alumínio<br>(Alumina)                          |
| SiC.....        | Carbeto de Silício                                      |
| $ZrO_2$ .....   | Óxido de Zircônio<br>(Zircônia)                         |
| nm.....         | Nanômetro   |
| TiC.....        | Carbeto de Titânio                                      |
| $Si_3N_4$ ..... | Nitreto de Silício                                      |
| NbC.....        | Carbeto de Nióbio                                       |
| $TiO_2$ .....   | Óxido de Titânio  |
| $TiCl_4$ .....  | Tetra Cloreto de Titânio                                |
| $H_2O$ .....    | Água  |
| MAE.....        | Moagem de Alta Energia<br>(High Energy Ball<br>Milling) |
| MA.....         | Mechanical Alloying                                     |
| Cols.....       | Colaboradores   |
| PABA.....       | Ácido 4-aminobenzóico                                   |
| E-C.....        | Evaporação -<br>condensação                             |
| SD.....         | Difusão Superficial                                     |
| VD.....         | Difusão Volumétrica                                     |
| PF.....         | Fluxo Plástico  |
| GB.....         | Difusão pelo Contorno<br>de Grão                        |
| $Y_2O_3$ .....  | Óxido de Ítrio  |
| ASTM.....       | American Society for<br>Testing and Materials           |
| iV.....         | Impressão Vickers                                       |

|                 |   |
|-----------------|---|
| HV.....         | Dureza Vickers [MPa]                            |
| $\sigma$ .....  | Resistência a Flexão [MPa]                      |
| $K_{IC}$ .....  | Tenacidade à Fratura [MPa.m <sup>1/2</sup> ]    |
| E.....          | Módulo de Elasticidade [MPa]                    |
| $\mu$ m.....    | Micrômetro                                      |
| rpm.....        | Rotação por Minuto                              |
| HCl.....        | Ácido Clorídrico                                |
| MEV.....        | Microscopia Eletrônica de Varredura             |
| DA.....         | Densidade Aparente                              |
| DRX.....        | Difração de Raios X                             |
| $\lambda$ ..... | Comprimento de Onda                             |
| JCPDS.....      | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| $\rho$ .....    | Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]                  |
| DT.....         | Densidade Teórica                               |
| MS.....         | Massa da Amostra Seca                           |
| MU.....         | Massa da Amostra Úmida                          |
| Mi.....         | Massa da Amostra Imersa em Água                 |

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS.....  | I    |
| RESUMO.....  | III  |
| ABSTRACT.....  | IV   |
| PUBLICAÇÕES.....   | V    |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....  | VI   |
| SUMÁRIO.....   | VIII |
| ÍNDICE DE TABELAS.....   | XI   |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....   | XII  |
| 1 INTRODUÇÃO.....  | 1    |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 3    |
| 2.1 Materiais Nanoestruturados – Nanocompósitos de Matriz<br>Cerâmica..... | 3    |
| 2.1.1 Classificação dos Materiais Nanoestruturados.....                    | 4    |
| 2.1.2 Métodos de Obtenção de Pós Nanométricos.....                         | 6    |
| 2.1.2.1 Moagem de Alta Energia (MAE).....                                  | 7    |
| 2.2 Processamento de Pós Nanométricos.....                                 | 9    |
| 2.3 Prensagem de Materiais Cerâmicos.....                                  | 12   |
| 2.4 Sinterização de Materiais Cerâmicos.....                               | 14   |
| 2.4.1 Sinterização no Estado Sólido.....                                   | 15   |
| 2.4.2 Crescimento de Grão.....   | 20   |
| 2.4.3 Efeito da Curva de Queima na Sinterização.....                       | 21   |
| 2.4.4 Sinterização de Pós Finos.....                                       | 22   |
| 2.5 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos.....                    | 23   |
| 2.5.1 Medidas da Resistência Mecânica.....                                 | 24   |
| 2.5.2 Medidas de Tenacidade à Fratura.....                                 | 25   |
| 2.6 Desgaste Abrasivo de Materiais Cerâmicos.....                          | 27   |
| 2.6.1 Mecanismo de Desgaste.....   | 28   |
| 2.6.2 Ensaio de Desgaste – Pino no Disco.....                              | 31   |
| 2.7 Mecanismos de Reforços em Materiais Cerâmicos.....                     | 31   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.7.1 | Reforço com Adição de Partículas Nanométricas.....   | 32 |
| 2.7.2 | Reforço Através de Tempera.....  | 32 |
| 2.7.3 | Efeito da Porosidade.....  | 34 |
| 3     | MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 36 |
| 3.1   | Obtenção de Pós Nanométricos de Zircônia e Alumina-Zircônia Usando Moagem de Alta Energia (MAE)..... | 36 |
| 3.1.1 | Desaglomeração dos Pós Nanométricos em Moinho Planetário.  | 39 |
| 3.1.2 | Eliminação do Ferro dos Pós Nanométricos.....  | 39 |
| 3.1.3 | Mistura e Desaglomeração em Moinho de Bolas dos Pós Nanométricos.....                                | 39 |
| 3.2   | Obtenção de Pós de Alumina Micrométrica com Partículas Nanométricas de Zircônia.....                 | 40 |
| 3.3   | Obtenção de Pós de Alumina Micrométrica.....   | 41 |
| 3.4   | Caracterização dos Pós de $Al_2O_3-ZrO_2$ e $ZrO_2$ Obtidos por Moagem de Alta Energia.....          | 41 |
| 3.4.1 | Difração de Raios X.....   | 42 |
| 3.4.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós Nanométricos.....                                  | 43 |
| 3.5   | Conformação dos Corpos de Prova.....   | 44 |
| 3.5.1 | Caracterização dos Corpos de Prova a Verde.....  | 44 |
| 3.6   | Sinterização.....  | 45 |
| 3.6.1 | Eliminação de Orgânicos.....   | 46 |
| 3.6.2 | Estudo de Sinterização em Dilatometria.....  | 46 |
| 3.6.3 | Estudo de Sinterização dos Corpos de Prova.....  | 46 |
| 3.7   | Caracterização dos Corpos de Provas após Sinterização.....   | 46 |
| 3.7.1 | Densidade Aparente.....  | 47 |
| 3.7.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Amostras.....  | 47 |
| 3.7.3 | Módulo de ruptura à flexão.....  | 48 |
| 3.7.4 | Microdureza Vickers.....   | 49 |
| 3.7.5 | Tenacidade à Fratura.....  | 49 |
| 3.7.6 | Ensaio de Desgaste.....  | 49 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....   | 51 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | Caracterização dos Pós Obtidos por Moagem de Alta Energia (MAE).....                                      | 51 |
| 4.2 | Caracterização dos Corpos de Prova antes da Sinterização.....   | 55 |
| 4.3 | Otimização do Processo de Sinterização.....   | 56 |
| 4.4 | Caracterização dos Nanocompósitos depois da Sinterização.....   | 59 |
| 4.5 | Análise Microestrutural dos Corpos de Prova de Alumina Pura e dos Nanocompósitos de Alumina-Zircônia..... | 60 |
| 4.6 | Ensaio de Flexão em Três Pontos.....  | 67 |
| 4.7 | Ensaio de Microdureza Vickers.....  | 68 |
| 4.8 | Ensaio de Tenacidade à Fratura.....   | 69 |
| 4.9 | Ensaio de Desgaste.....   | 72 |
| 5   | CONCLUSÕES.....   | 74 |
| 6   | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 75 |
| 7   | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....   | 76 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Tabela 2.1 | Capacidade de diferentes tipos de moinhos de alta energia.....   | 9  |
| Tabela 2.2 | Mecanismos de transporte que atuam no crescimento do<br>Pescoço.....   | 18 |
| Tabela 2.3 | Resistência à flexão de $Al_2O_3$ devido a diferentes tâmporas....   | 34 |
| Tabela 4.1 | Parâmetros de sinterização estabelecidos para cada tipo de<br>amostra.....   | 59 |
| Tabela 4.2 | Resistência à flexão e densidade aparente das composições:<br>(A) Alumina pura (B) alumina contendo 5% em volume de<br>zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume<br>de zircônia ambas nanométricas..... | 67 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1  | Esquemática da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional.....       | 5  |
| Figura 2.2  | Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões.....  | 6  |
| Figura 2.3  | Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.....   | 11 |
| Figura 2.4  | Comportamento dos pós em relação ao tamanho de partículas, propriedades e facilidade de processamento – trabalhabilidade..... | 11 |
| Figura 2.5  | Demonstração do processo de prensagem uniaxial: (a) ação simples e (b) dupla ação.....  | 13 |
| Figura 2.6  | Representação esquemática do processo de prensagem isostática.....  | 13 |
| Figura 2.7  | Fluxograma esquemático de processos de sinterização.....  | 15 |
| Figura 2.8  | Processos envolvidos na sinterização.....   | 16 |
| Figura 2.9  | Representação de transferência de massa em modelo esférico de partículas na sinterização.....                                 | 17 |
| Figura 2.10 | Duas classes de mecanismos possíveis de sinterização: transporte superficial e transporte pela rede.....                      | 18 |
| Figura 2.11 | Representação esquemática de partículas esféricas no estágio inicial de sinterização.....                                     | 19 |
| Figura 2.12 | Esquema do sistema utilizado para os ensaios de flexão a três pontos.....   | 25 |
| Figura 2.13 | Técnicas aplicadas para determinação da tenacidade à fratura.....   | 25 |
| Figura 2.14 | Indentação Vickers evidenciando a formação de fissuras.....   | 26 |
| Figura 2.15 | Tipos de trincas introduzidas por atrito.....   | 28 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 2.16 | Ilustração esquemática da superfície desgastada de mancais de alumina sujeitos ao desgaste severo.....  | 29 |
| Figura 2.17 | Representação esquemática do desgaste da $Al_2O_3$ em função da carga e velocidade utilizada.....   | 30 |
| Figura 2.18 | Resistência à flexão de um material sílico-aluminoso após têmpera.....  | 33 |
| Figura 3.1  | Diagrama de bloco representando as etapas do trabalho.....  | 37 |
| Figura 3.2  | Moinho de alta energia utilizado: (a) frasco e bolas de aço temperado e (b) Moinho Tipo SPEX.....   | 38 |
| Figura 3.3  | Corpos de prova na forma de pinos confeccionados para a realização dos ensaios de desgaste.....   | 44 |
| Figura 3.4  | (a) dispositivo para ensaio de flexão a três pontos, (b) equipamento Universal de ensaio modelo DL 2000.....  | 48 |
| Figura 3.5  | Equipamento modelo TE67 utilizado para ensaio de desgaste.....  | 50 |
| Figura 4.1  | Difratograma de raios X do pó de $ZrO_2$ após moagem em moinho de alta energia por 6 horas e após desaglomeração em moinho planetário e moinho de bolas.....  | 51 |
| Figura 4.2  | Micrografias dos pós de $ZrO_2$ obtidos por MEV: (a) antes da MAE; (b) após MAE e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e (c) após desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e moinho de bolas por 24 horas.....                | 52 |
| Figura 4.3  | Difratograma de raios X do pó de $Al_2O_3-ZrO_2$ após moagem em moinho de alta energia por 6 horas.....   | 53 |
| Figura 4.4  | Micrografia dos pós de alumina contendo 5% em volume de zircônia obtidos por MEV: (a) após MAE e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e (b) após desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e moinho de bolas por 24 horas..... | 54 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 4.5  | Densidade a verde em função das composições: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.....               | 55 |
| Figura 4.6  | Taxa de retração linear em função de temperatura para a alumina pura com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.....  | 57 |
| Figura 4.7  | Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.....                                    | 57 |
| Figura 4.8  | Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1580°C.....                            | 58 |
| Figura 4.9  | Densidade aparente em função da composição dos materiais utilizados: (A) alumina pura, (B) alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas..... | 60 |
| Figura 4.10 | Micrografia de superfície polida da amostra de alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica.....   | 61 |
| Figura 4.11 | Micrografia de superfícies polidas obtidas por MEV: (a) alumina pura, (b) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica.....  | 62 |
| Figura 4.12 | Micrografia de superfície obtida por MEV do corpo de prova de alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.....  | 63 |
| Figura 4.13 | Micrografia de fratura dos corpos de prova: (a) alumina pura, (b) Alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (c) alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas.....                 | 64 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 4.14 | Micrografia de fratura dos corpos de prova: (a) alumina pura, (b) Alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (c) alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas (maior aumento)..... | 65 |
| Figura 4.15 | Resistência à flexão das composições: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.....                      | 68 |
| Figura 4.16 | Microdureza Vickers dos corpos de prova: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia , ambas nanométricas.....                  | 69 |
| Figura 4.17 | Micrografia da impressão Vickers e das trincas características do Ensaio de indentação.....   | 70 |
| Figura 4.18 | Tenacidade à fratura dos corpos de prova: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia , ambas nanométricas.....                 | 71 |
| Figura 4.19 | Taxa de desgaste para cada composição: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia , ambas nanométricas.....                    | 72 |

## 1 – INTRODUÇÃO

O sinergismo entre o desenvolvimento tecnológico, necessidades econômicas e fatores ambientais vem causando uma grande mudança na utilização de materiais. Esta mudança é no sentido de se substituir materiais tradicionais da indústria, por outros que tenham uma relação custo benefício melhor. Entre os materiais candidatos para esta substituição estão os materiais cerâmicos e seus compósitos.

Nas últimas décadas a busca por materiais com alta dureza, boa estabilidade química, baixa densidade e boa resistência a altas temperaturas têm impulsionado o avanço nos estudos dos materiais cerâmicos especiais. Porém sabe-se que, o uso de uma única fase cerâmica produz materiais de uso limitado devido a sua fragilidade.

No final da década de 80 estudos de inclusões nanométricas de SiC em  $Al_2O_3$  realizados no Japão marcaram o início de uma nova perspectiva devido aos excelentes resultados obtidos de resistência à flexão e tenacidade à fratura desse sistema. A partir de então, pesquisadores têm demonstrado fundamental interesse nos materiais cerâmicos nanoestruturados onde se incluem os nanocompósitos. As principais vantagens dos materiais nanoestruturados são a alta homogeneidade da microestrutura aliada à melhor sinterabilidade a temperaturas mais baixas, proporcionando ganho em propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e óticas. Tamanho interesse pela produção e caracterização desses materiais deve-se principalmente a importância estratégica dos materiais cerâmicos em algumas tecnologias de ponta, por exemplo no campo eletrônico, nas comunicações, na engenharia aeroespacial, na tecnologia nuclear, em biotecnologia; mais especificamente pode-se destacar: aplicação em sistemas de proteção térmica em aeronaves, palhetas de turbinas, mancais, rolamentos, sistemas de blindagem para proteção pessoal, implantes ósseos, dentários e outros.

Quando se trata de nanocompósitos quase sempre a obtenção e o processamento de pós nanométricos são citados. Pós nanométricos podem ser

obtidos por vários métodos, dentre eles está a moagem de alta energia. A moagem mecânica de alta energia produz nanopartículas devido à atuação de forças de impacto e cisalhamento causadas pelo contato de esferas de aço resultando na redução do tamanho dessas partículas. Experimentalmente é um método que merece destaque pela simplicidade e baixo custo. No entanto apresenta como desvantagem a dificuldade de obtenção de pós de alta pureza.

Assim, os objetivos propostos para este trabalho foram de verificar experimentalmente a obtenção de pós nanométricos de zircônia e alumina-zircônia usando moagem de alta energia e as possibilidades de utilização desses pós na produção de nanocompósitos de alumina-zircônia.

Os aspectos analisados envolveram tanto a verificação e a superação das dificuldades no processamento, quanto à caracterização física, microestrutural, mecânica (tenacidade, dureza e resistência à flexão) e de desgaste.

Em se tratando de adição de inclusões nanométricas de zircônia em matriz de alumina, o principal efeito desta zircônia não está relacionado ao mecanismo de tenacificação por transformação de fase, mas a inibição do crescimento de grão da matriz durante a sinterização.

## **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - Materiais Nanoestruturados – Nanocompósitos de Matriz Cerâmica**

O estudo da ciência e tecnologia em escala nanométrica tem despertado interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Materiais nanoestruturados diferem dos materiais convencionais pelas suas dimensões estruturais e normalmente quando comparados nas mesmas condições (mesma composição química por exemplo) apresentam melhores propriedades. Isto se deve a microestrutura e distribuição dos grãos, morfologia de contorno de grãos, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais [1,2]. Verifica-se em materiais nanoestruturados:

- aumento da dureza, resistência mecânica, tenacidade à fratura;
- melhora na ductilidade;
- aumento de solubilidade;
- aumento na eficiência luminescente de semicondutores;
- aumento na condutividade elétrica em cerâmicas;
- aumento na resistividade dos metais;
- aumento na coercitividade magnética abaixo de um tamanho de partículas crítico no regime de nanoescala, e abaixo deste tamanho crítico à ocorrência de super paramagnetismo.

Estudos na área de microestruturas ultrafinas por volta de 1970 permitiram a geração de materiais com novas estruturas atômicas e/ou eletrônicas. Surgiram assim, os semicondutores em camadas finas com diferentes dopantes ou composições [3].

Os materiais nanoestruturados, segundo Gleiter [4], podem ser definidos como sistemas que contém pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas, que possa ser responsável por características peculiares em suas propriedades, ou seja, se apenas 1% de uma fase apresentar dimensões inferiores à 150nm, é considerado um nanocompósito.

Devido às dimensões extremamente pequenas os materiais nanoestruturados apresentam grande fração volumétrica de contornos de grãos, proporcionando assim ganho nas propriedades dos produtos obtidos.

Ainda com relação a materiais nanoestruturados podem-se citar os nanocompósitos de matriz cerâmica que se caracterizam pela adição de nanopartículas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, obtendo-se compostos como  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$ , etc. Esses sistemas foram denominados como nanocompósitos de materiais cerâmicos em 1991, por Niihara [5].

### **2.1.1 - Classificação dos Materiais Nanoestruturados**

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados em 12 grupos de acordo com sua composição química e a forma de seus constituintes [4]. Na Figura 2.1 é apresentada essa classificação, a qual foi utilizada por Gleiter [4], onde são classificados os materiais formados por cristalitos de tamanhos nanométricos, os quais, de acordo com a sua forma, podem ser divididos em três categorias: cristalitos em camadas planas; cristalitos em cilindros (com espessura de camada ou diâmetro do cilindro da ordem de poucos nanômetros) e materiais nanoestruturados compostos de cristalitos equiaxiais. Dependendo da composição química dos cristalitos, essas três categorias ainda podem ser agrupadas em quatro famílias:

- na primeira família os cristalitos e as regiões interfaciais têm a mesma composição química;
- na segunda família os cristalitos apresentam diferentes composições químicas representadas por diferentes hachuras;
- a terceira família é característica da variação composicional que ocorre primeiramente entre os cristalitos e regiões interfaciais;
- a quarta família é formada por cristalitos nanométricos dispersos em uma matriz de composição química diferente.

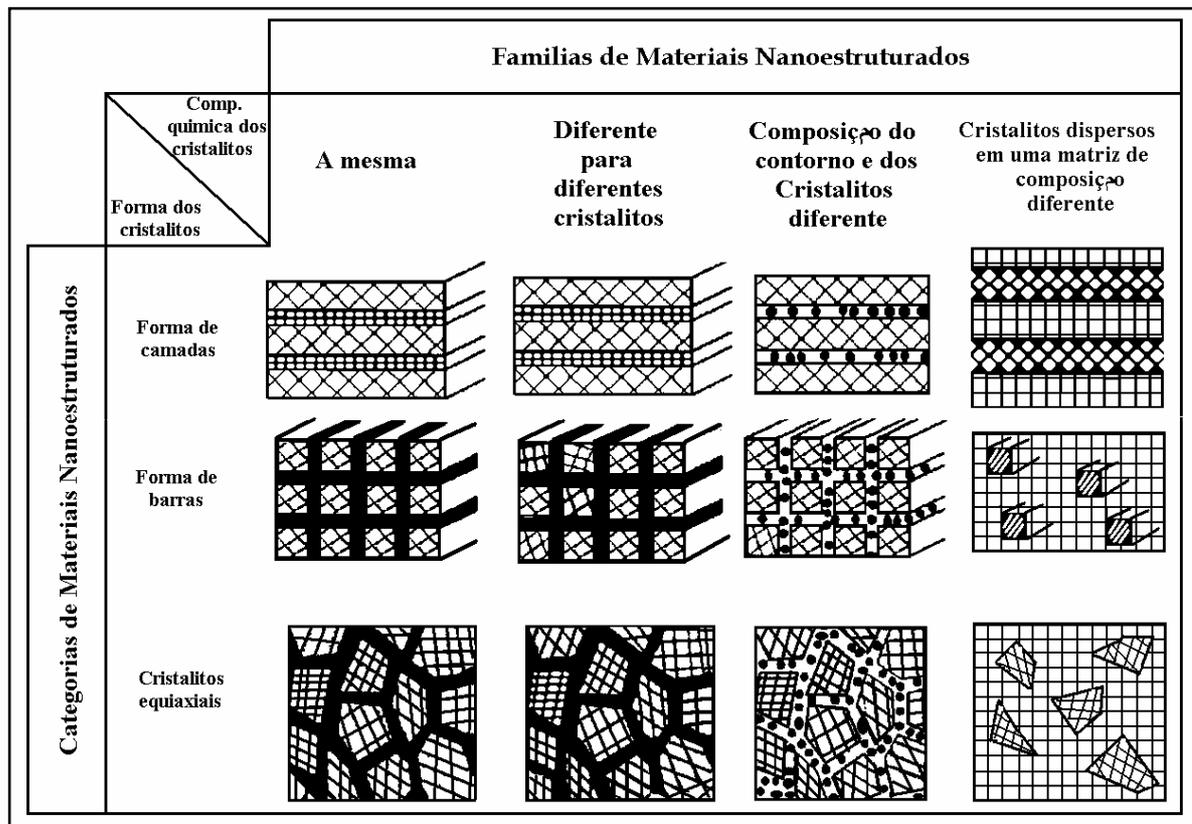


Figura 2.1. Esquematisação da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional [4].

Neste trabalho serão considerados os materiais nanoestruturados compostos de cristalitos equiaxiais pertencentes à quarta família (Figura 2.1), os quais ainda podem ser classificados em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nanocompósitos, conforme apresentado na Figura 2.2. No tipo intragranular as partículas estão dispersas no interior dos grãos da matriz, no intergranular as partículas ficam no contorno de grão da matriz, no tipo intra/intergranular as partículas ficam tanto no interior do grão como no contorno de grão da matriz e no tipo nanométrico/nanométrico tanto a matriz como as inclusões possuem tamanho nanométricos [5].

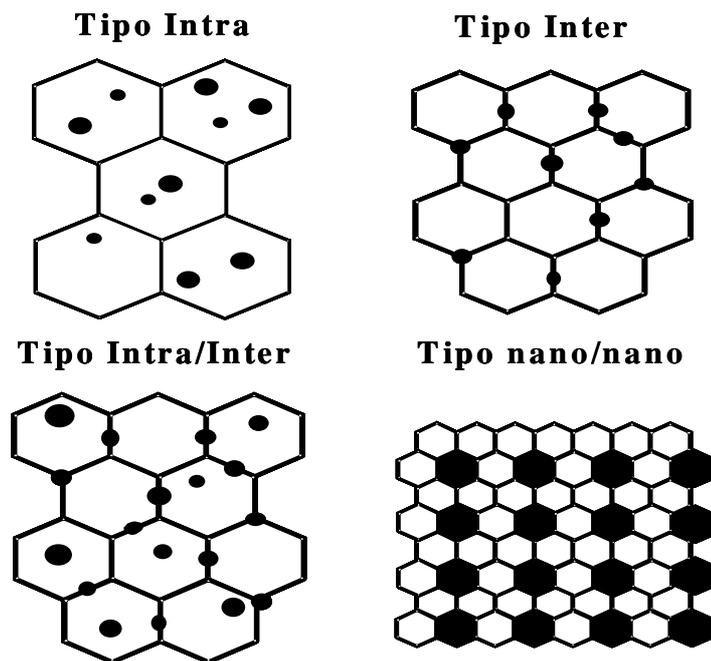


Figura 2.2. Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [5].

### 2.1.2 - Métodos de Obtenção de Pós Nanométricos

Em princípio qualquer método capaz de produzir grãos muito finos pode ser usado para obter materiais nanoestruturados. Dentre os métodos existentes é possível classificá-los em três categorias [6]:

- Síntese química – obtenção de pós-ultrafinos com reações simples, através da manipulação da cinética da reação favorecendo a nucleação de partículas ao invés do crescimento de grão. Ex.: produção de  $\text{TiO}_2$  através da reação gasosa entre  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{O}_2$  e/ou através da reação de  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  líquido, utilizada pela indústria de pigmentação [6].
- Síntese termofísica – usa sólidos grosseiros como fonte, e com a aplicação de energia térmica e/ou mecânica, reduz o sólido a um pó fino, sem mudança química. Na condensação de fase gasosa, um sólido é evaporado, supersaturado na forma de vapor e na seqüência sedimenta em forma de partículas nanométricas. Ex.: obtenção de alumina a partir da evaporação do alumínio em ambiente oxidante [6].

- Síntese mecânica – a moagem de alta energia é utilizada para a obtenção de pós-ultrafinos a partir de pós mais grosseiros. Pós-ultrafinos são obtidos através da moagem de precursores, os quais são repetitivamente fraturados e reunidos para criar uma estrutura fina [7]. Ex. obtenção de  $\text{MoSi}_2$  nanocristalino a partir de Mo e Si [6].

Vários processos, dentro dessas categorias vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados nos últimos anos, cada um com suas vantagens e desvantagens, mediante a obtenção de determinados produtos, como exemplo pode-se destacar:

moagem reativa, reação de combustão, moagem de alta energia, processo sol-gel, etc.

Neste trabalho devido à alta eficiência, facilidade de manuseio e baixo custo foi utilizada a moagem mecânica de alta energia realizada em moinho tipo SPEX.

#### **2.1.2.1 - Moagem de Alta Energia (MAE)**

A expressão em inglês *Mechanical Alloying*, utilizada para os processos de elaboração mecânica de ligas (MA), foi originalmente generalizada para englobar todos os processos que podem ser resultantes da moagem de alta energia, MAE (*high energy ball milling*). Esta é basicamente uma moagem mecânica convencional, mas de alta energia (*mechanical milling*). A MAE se distingue dos outros processos de moagem pela alta taxa de transferência de energia envolvida, devido à elevada velocidade e frequência de impacto com forças compressivas e cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula. Outras formas associadas a essa, de aumentar a energia envolvida na moagem de alta energia são, o aumento da relação de peso entre bolas e mistura (bolas/frasco de moagem/mistura) e aumento do tempo de processamento. O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura em escala nanométrica possibilitando a produção de misturas e compostos nanocristalinos [8, 9,10].

Os parâmetros que influenciam na moagem de alta energia com relação à quantidade e qualidade do pó obtido são [11]:

- tipo de moinho tem interferência direta na velocidade e quantidade de pós obtidos. A Tabela 2.1 apresenta as capacidades típicas de alguns moinhos de alta energia [12];
- tempo de moagem, normalmente é estabelecido em função do tipo de moinho e da relação bola:material. Assim é de se estimar para um processo de moagem que leva poucos minutos em um moinho tipo SPEX, levará horas em um moinho atritor [11]. É importante lembrar que, quanto maior o tempo de moagem, maior a contaminação do material com o frasco e meios de moagem;
- poder de moagem, está relacionado com a relação de massa das esferas e a massa de material processado. Quanto maior a relação bola:material menor o tempo necessário para o processo de moagem [11];
- meios de moagem, o material das esferas e do frasco determinam a eficiência do processo e o tipo de contaminação química do produto;
- diâmetro das esferas, também têm influência no grau de moagem pois as esferas são responsáveis pela transferência de energia para o material durante o processo;
- atmosfera, o maior efeito da atmosfera de moagem é a contaminação do pó, onde pequenos teores de oxigênio ou nitrogênio em contato com o material podem resultar na formação de óxidos ou nitretos, interferindo no processo de moagem;
- volume da mistura (material + esferas), deve-se otimizar o volume de esfera e material afim de, possibilitar uma boa eficiência do processo. Uma vez que a moagem das partículas ocorre devido às forças de impacto destas com as esferas de moagem, é necessário que haja espaço suficiente para a movimentação das esferas e do material. Se a quantidade de bolas e pó é muito grande, não há espaço para movimentação das bolas, diminuindo a energia de impacto. Por outro

lado, se a quantidade de esfera e pó é muito pequena, a taxa de produção se torna muito pequena também.

Tabela 2.1 - Capacidade de diferentes tipos de moinhos de alta energia [12]

| <b>Tipo de moinho</b>   | <b>Peso da amostra</b> |
|-------------------------|------------------------|
| Moinho giratório (SPEX) | 2 – 20g                |
| Moinho planetário       | 4 – 250g               |
| Moinho atritor          | 0,5 – 100kg            |
| Moinho “uni-ball”       | 4 – 2000g              |

Todas essas variáveis do processo de moagem de alta energia devem ser consideradas conjuntamente com o propósito de se otimizar o processo [11].

Características importantes dos pós obtidos por moagem de alta energia são: pequeno tamanho de cristalito na faixa de 10-50nm, alta área superficial específica e, dependendo do material, alta deformação e amorfização. Para materiais como a alumina, os processos de fratura das partículas primárias são predominantes em relação aos processos de deformação. O aumento na área superficial é importante no melhoramento da reatividade e sinterabilidade dos pós, contudo, é também responsável pela maior tendência à aglomeração das partículas. Assim, a utilização desses pós no processamento cerâmico necessita de uma prévia desaglomeração [13,14].

## **2.2 - Processamento de Pós Nanométricos**

Uma grande dificuldade do processamento de pós ultrafinos deve-se a facilidade de se formar aglomerados que afetam as propriedades finais, por exemplo, baixa densificação. [9,15].

A formação de aglomerados normalmente se deve a grande área superficial e do excesso de energia livre comuns em pós nanométricos, dificultando a compactação e homogeneização de misturas [13]. A não eliminação dos aglomerados durante a conformação, produz heterogeneidades

na densidade de empacotamento, na orientação e na distribuição de partículas e poros interaglomerados no corpo a verde, responsável por defeitos microestruturais após sinterização [13]. A elevada presença de defeitos não eliminados durante o processo de sinterização leva a formação de compactos com baixa resistência mecânica [13,15,16].

Durante o processamento de pós cerâmicos pode ocorrer dois tipos de aglomerados, aglomerados fracos e aglomerados fortes. Aglomerados fortes também são denominados agregados.

Aglomerado fraco pode ser definido como um conjunto de partículas mantidas juntas por forças coesivas fracas, tais como Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade, podendo ser facilmente rompidas pela utilização de um defloculante. Já agregados ou aglomerados forte, caracterizam pelo conjunto de partículas ligadas entre si por forças coesivas fortes de origem atômica ou intermolecular [13,17]. A Figura 2.3 mostra a diferença entre pós aglomerados e agregados [6].

Vários estudos tem sido realizados para eliminação desses aglomerados e/ou agregados através da utilização de moinho de bolas. Este procedimento é caracterizado pelo tempo envolvido. Geralmente várias horas são necessárias para a desaglomeração dos pós. Outros estudos utilizam moinho planetário que devido à energia envolvida no processo, precisam de menor tempo quando comparados com moinho convencional [18].

Sumita e colaboradores [16] estudaram vários defloculantes na dispersão, empacotamento e sinterização de aluminas de alta pureza em meio aquoso, e concluíram que menor tamanho de grão após sinterização e maiores densidades a verde, foram encontradas utilizando como defloculante o ácido 4 – aminobenzóico (PABA) [16]. Estudos posteriores mostraram que a *desaglomeração* e preparação de alumina comercial submetida à moagem de alta energia, com a utilização de um meio não aquoso, com um agente dispersante adequado, exemplo etanol e PABA, é fundamental para a obtenção de microestruturas densas e com pequeno tamanho de grãos [15].

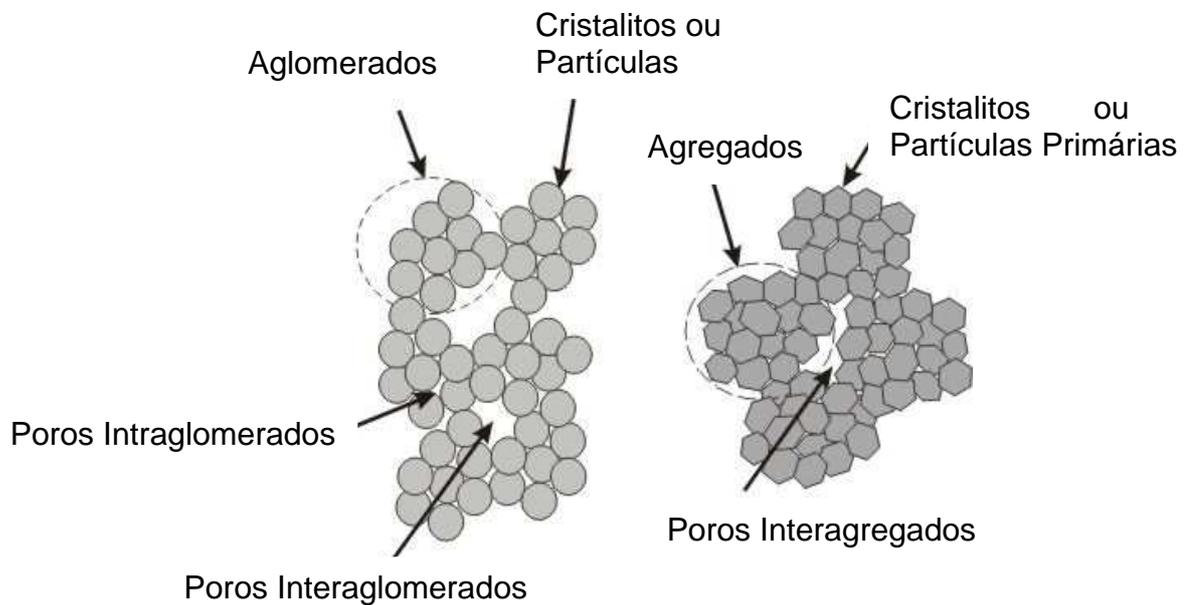


Figura 2.3. Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados [6].

A dificuldade de trabalhabilidade e as propriedades de pós ultrafinos aumentam com a diminuição do tamanho dos pós [17], conforme mostra a Figura 2.4.

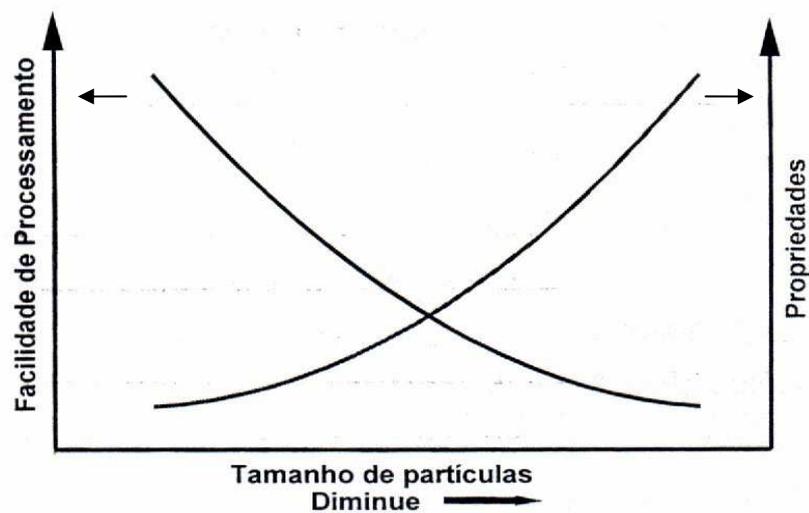


Figura 2.4. Comportamento dos pós em relação ao tamanho de partículas, propriedades e facilidade de processamento (trabalhabilidade) [17].

### **2.3 - Prensagem de Materiais Cerâmicos**

Prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado contido em uma matriz rígida ou em um molde flexível, através da aplicação de pressão. É o processo de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica pois permite alta produtividade, automação, peças com contornos variáveis e peças de baixa tolerância dimensional. O processo consiste de três etapas: preenchimento da cavidade do molde, compactação e extração [19].

Podem-se distinguir quatro modalidades de prensagem, a uniaxial ou biaxial, a isostática, a uniaxial a quente e a isostática a quente, as duas últimas devido à complexidade do processo que utilizam atmosfera controlada, moldes de grafite, gás como pressão, são utilizadas para a fabricação de materiais como nitretos, carbetos, ferramentas de corte etc., que são de alto custo [20,21].

A prensagem uniaxial é o processo de compactação onde uma pressão no sentido axial é aplicada sobre um molde rígido. Pode ser de ação simples, onde a prensagem acontece apenas em um sentido (comum em peças de pequena espessura e geometria simples) ou dupla ação, também chamada de prensagem biaxial (comuns para peças de grande espessura). Na Figura 2.5 são mostrados esquematicamente os princípios das prensagens uniaxiais de simples e dupla ação [19].

A prensagem isostática consiste na compactação em um molde flexível em elastômero, sobre o qual atua um fluido pressurizado. Obtém-se então uma distribuição da densidade mais homogênea devido a melhor distribuição de pressão na peça. É um processo geralmente utilizado para peça com relevo complexo, peça de grande dimensão como tubos e barras. Pressões na ordem de 70 a 500MPa são utilizadas nesse procedimento. Na Figura 2.6 é representado o processo de prensagem isostática [21].

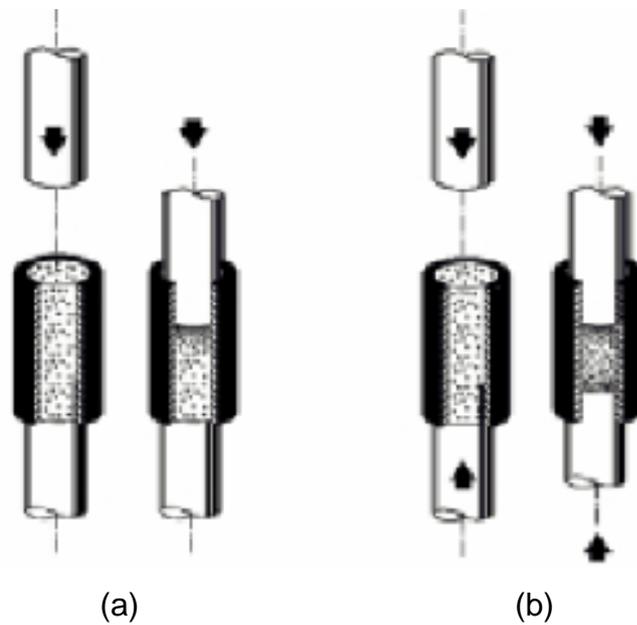


Figura 2.5. Demonstração do processo de prensagem uniaxial: (a) ação simples e (b) dupla ação [19]

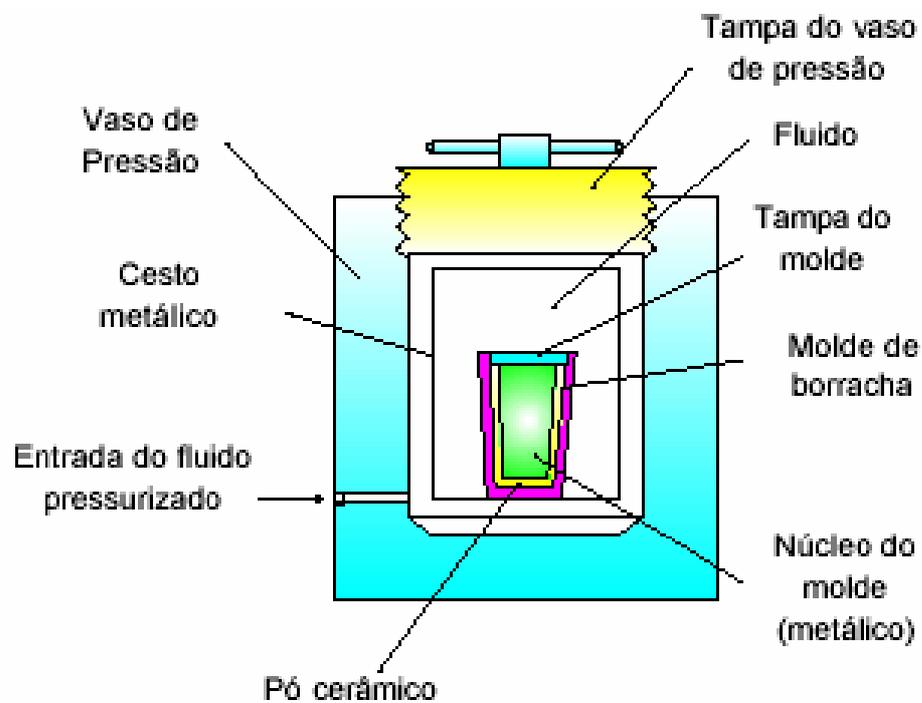


Figura 2.6. Representação esquemática do processo de prensagem isostática [21].

Para se conseguir uma boa prensagem deve-se preparar uma massa bastante homogênea que proporcione uma boa fluidez e uma elevada densidade de preenchimento do molde durante o processo.

Neste trabalho utilizou-se a prensagem uniaxial seguida da prensagem isostática buscando uma performance próxima a de prensagens mais complexas (a quente por exemplo), porém com menor custo.

## **2.4 - Sinterização de Materiais Cerâmicos**

A sinterização consiste na etapa do processamento de materiais cerâmicos em que um pó compactado de um sólido cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único e consistente [22,23].

Os parâmetros importantes num processo de sinterização são [22]:

- tempo e temperatura de sinterização;
- Tamanho e distribuição de tamanho de partículas;
- Atmosfera (composição e pressão);
- Composição química dos componentes, incluindo os aditivos;
- Pressão do processamento.

Os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na Figura 2.7 [24].

Processos de sinterização com aplicação de pressão externa são mais complexos de maiores custos tornando muitas vezes inviáveis para determinados produtos, desta forma, neste trabalho utilizou-se sinterização sem pressão no estado sólido, com levantamento de taxas de retração linear de cada material em função da temperatura, buscando uma otimização do estudo e uma proximidade de processos mais complexos (sinterização com pressão, por exemplo).

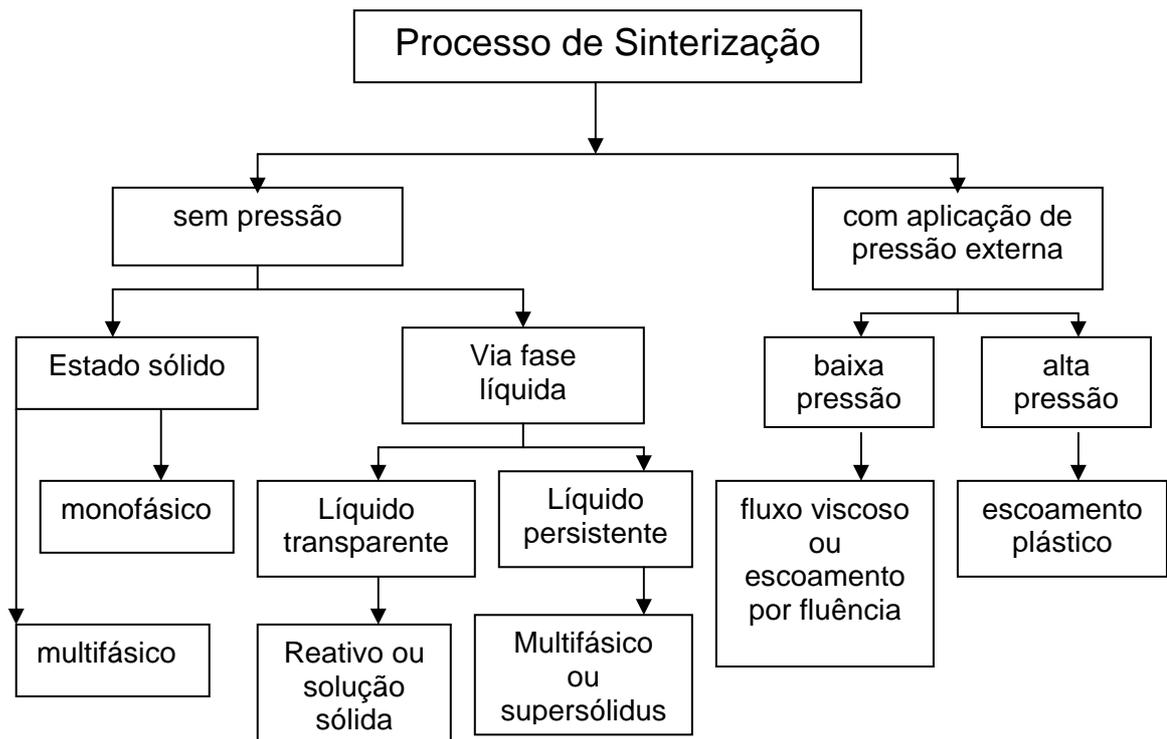


Figura 2.7. Fluxograma esquemático de processos de sinterização [24].

#### 2.4.1- Sinterização no Estado Sólido

Durante a etapa de sinterização diversos mecanismos de transporte de matéria concorrem em nível atômico, para *diminuir a energia livre superficial das partículas* do pó compactado, através da redução de sua área superficial específica, acompanhada da redução da energia livre total do sistema. Segundo modelos tradicionais de sinterização, a redução da área superficial específica se faz acompanhar de formação de pescoço entre as partículas, densificação do corpo cerâmico e crescimento de grãos [23,25]. O crescimento do pescoço ocorre pela *densificação* (substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia) e *crescimento de grão* (redução da energia de superfície sólido/sólido associada aos contornos de grãos), conforme mostra a Figura 2.8 [22].

A Figura 2.9 representa um modelo esférico de partículas, onde mostra o mecanismo de transferência de massa durante a sinterização. A densificação ocorre pela ocupação dos vazios entre as partículas.

A curvatura do pescoço causa uma tensão de tração na sua superfície, e provoca uma tensão de compressão no contorno do grão. Essas diferenças de tensões provocam, também, uma diferença de concentração de vacância entre essas regiões, provocando o fluxo de matéria [26].

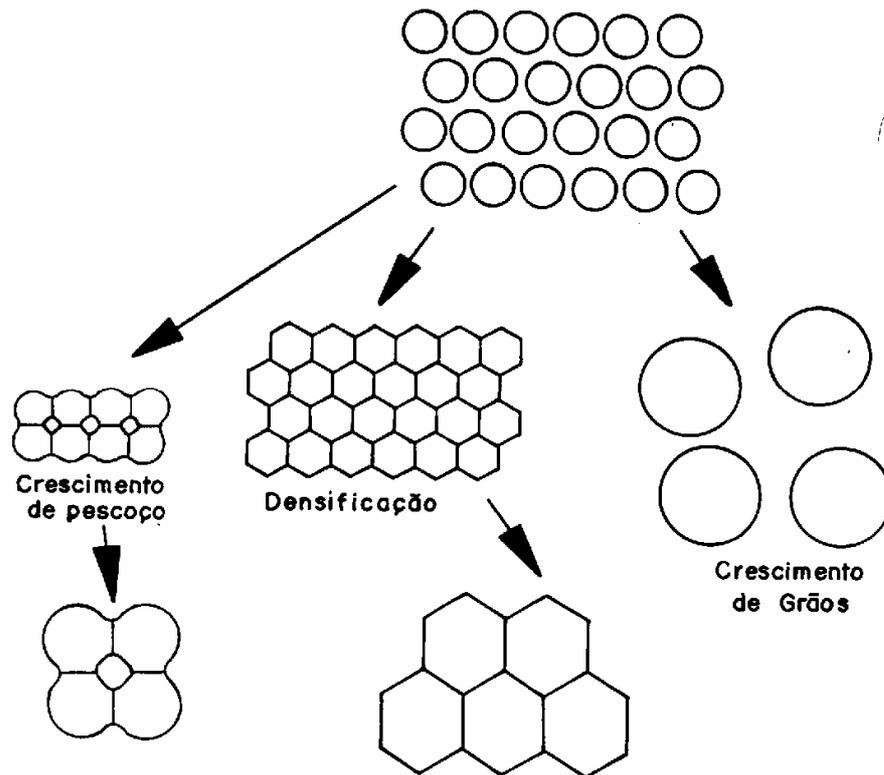


Figura 2.8. Processos envolvidos na sinterização [22].

A superfície do pescoço, que está submetida à tensão de tração, tem a sua concentração de vacâncias aumentada, enquanto a região do contorno de grão, submetida à tensão de compressão, tem a sua concentração de vacância diminuída. Dessa forma a difusão de vacância ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, sendo necessária uma difusão equivalente de átomos na direção oposta, ou seja, do contorno de grão para o pescoço [26].

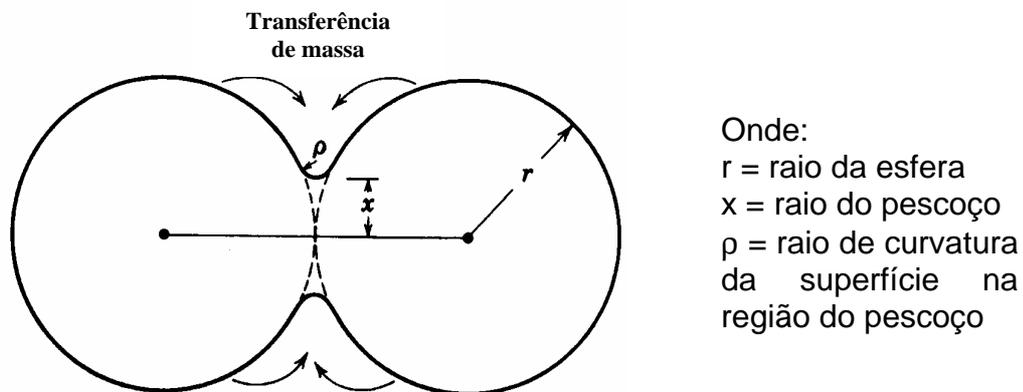


Figura 2.9. Representação de transferência de massa em modelo esférico de partículas na sinterização [26].

Existe ainda o surgimento de tensões entre a superfície da partícula e a superfície do pescoço causada pelas diferenças de curvaturas do pescoço e superfície da partícula. Essas diferenças causam a transferência de matéria para região do pescoço. Esse fluxo de matéria apesar de contribuir para o crescimento do pescoço e mudanças das formas dos poros, não provoca a densificação [27].

Processos de transporte superficial produzem o crescimento do pescoço sem mudar o espaçamento entre as partículas (sem provocar retração). Este mecanismo de transporte ocorre pela difusão superficial e pela evaporação – condensação. Para ocorrer a densificação o transporte da matéria deve ser pela rede, do interior da partícula para o pescoço. Assim os mecanismos de transporte pela rede que promovem a densificação são: difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão e fluxo plástico. A Figura 2.10 e a Tabela 2.2 mostram os mecanismos de transporte de material durante a sinterização [28].

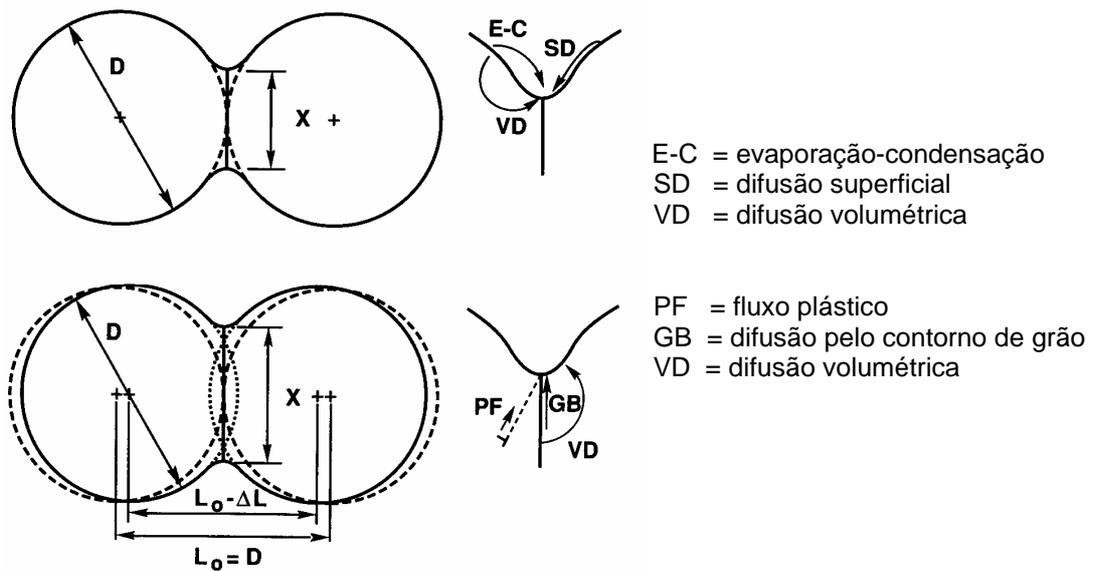


Figura 2.10. Duas classes de mecanismos possíveis de sinterização: transporte superficial e transporte pela rede [28].

Tabela 2.2. Mecanismos de transporte que atuam no crescimento do pescoço [28]

| Mecanismo | Caminho de Transporte | Fonte            | Absorvedor |
|-----------|-----------------------|------------------|------------|
| E-C       | Difusão por vapor     | Superfície       | Pescoço    |
| VD        | Difusão pela rede     | Superfície       | Pescoço    |
| SD        | Difusão superficial   | Superfície       | Pescoço    |
| GB        | Difusão por contorno  | Contorno de grão | Pescoço    |
| VD        | Difusão pela rede     | Contorno de grão | Pescoço    |
| PF        | Difusão pela rede     | Discordâncias    | Pescoço    |

O processo de sinterização é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final.

- Inicial: partículas do compacto a verde se unem pelo crescimento do pescoço. Pescoços crescem independentemente um dos outros, como mostrado na Figura 2.11 [26]. Devido ao melhor empacotamento das partículas, pode ser obtida uma densificação de 50 a 60% da densidade teórica.

- Intermediário: o mais importante para a densificação, é responsável pelo arredondamento dos poros e crescimento de grãos. A quantidade de porosidade é consideravelmente reduzida e isto faz com que os centros das partículas se aproximem, causando contração no material. A densidade chega a 90% da teórica. Neste estágio são formados os contornos de grão, que se movimentam de modo que alguns grãos cresçam a custa dos outros. Este estágio perdura enquanto existirem canais interconectando os poros (porosidade aberta), e termina quando os poros se tornarem isolados (porosidade fechada), aprisionando o gás do ambiente de sinterização.
- Final: este estágio é caracterizado pela eliminação lenta dos poros fechados por difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. Devem ser criadas condições para que os poros fiquem atrelados ao contorno de grão por: a) serem mais facilmente eliminados por difusão pelo contorno de grão, que age como sumidouro e vacâncias, desta forma promovendo um ganho de densidade, b) Inibirem o crescimento do grão pelo travamento dos contornos de grão, ou seja, redução de sua mobilidade. Esta inibição também pode ocorrer por inclusões de 2ª fase nos contornos de grão [29].

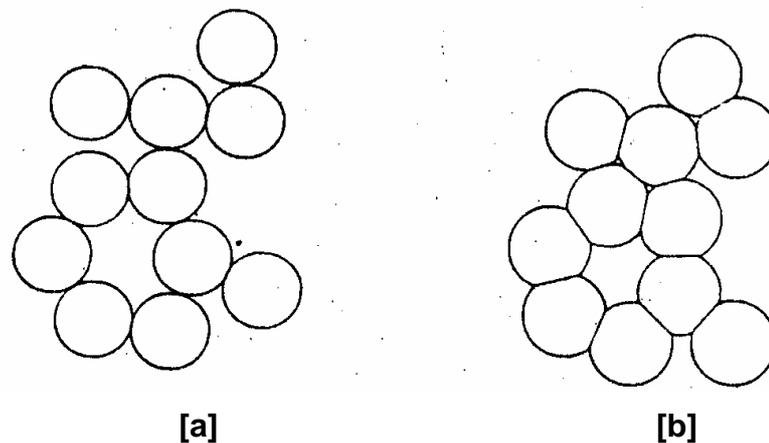


Figura 2.11. Representação esquemática de partículas esféricas no estágio inicial de sinterização. [a] compacto a verde; [b] contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema [26].

Os principais parâmetros monitorados durante a sinterização são a área superficial, a distribuição e tamanho de poros, a densidade e o tamanho de grão. As teorias desenvolvidas por Frenkel, Kingery e Berg [29] e Rockland e Coble [30,31] consideram um modelo de duas esferas simplificadas para estimar a taxa de crescimento do pescoço para qualquer mecanismo de transporte. Processos de transporte volumétrico os quais diminuem o espaçamento interpartículas quando ocorre o crescimento do pescoço, resultam na retração do compacto que pode ser expresso pela Equação (2.1) [25]:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \left(\frac{X}{2D}\right)^2 \quad (2.1)$$

onde:

$(\Delta L / L_0)$  é a variação do comprimento do compacto dividido pelo comprimento inicial,  $X$  é o diâmetro do pescoço e  $D$  é o diâmetro da partícula.

Como é mais fácil medir as mudanças dimensionais sofridas pelo compacto do que o tamanho do pescoço, elas são geralmente úteis no monitoramento do processo de sinterização.

A Equação 2.1 mostra que a taxa de crescimento de pescoço é inversamente proporcional ao tamanho de partículas elevado a uma potência que depende do mecanismo de sinterização, ou seja  $(1/ D^m)$ . Assim, quanto menor o tamanho da partícula, mais rápida é a taxa de densificação a uma dada temperatura. Difusão superficial e difusão pelo contorno de grão são mais sensíveis ao tamanho de partículas devido à alta energia interfacial por unidade de volume [25].

#### **2.4.2 - Crescimento de Grão**

Outro fenômeno que ocorre durante a sinterização é o crescimento de grão que acontece quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície, promovendo uma redução do número médio

de grãos, com o crescimento de alguns às custas do desaparecimento de outros. Inclusões de segunda fase ou poros funcionam como fatores que inibem o crescimento de grãos pois dificultam o movimento dos contornos de grãos. Um dos problemas críticos para a obtenção de produtos densos esta associada às taxas relativas de densificação, crescimento de grão e migração dos poros [32]. Se o crescimento do grão é rápido em relação à mobilidade do poro, os poros serão separados dos contornos de grão resultando numa baixa densificação, se a mobilidade do poro é alta, via difusão superficial ou evaporação–condensação, os poros podem permanecer junto ao movimento do contorno de grão e continuar a retrair [32]. Assim, a mobilidade do contorno de grão depende das taxas de difusão dentro do contorno de grão, enquanto a mobilidade do poro depende de sua curvatura geralmente medida pelo tamanho do poro e do mecanismo de transporte.

### **2.4.3 - Efeito da Curva de Queima na Sinterização**

O controle da curva de queima durante a sinterização à taxa controlada vem sendo utilizado para manipular a microestrutura de materiais devido a vantagens como simplicidade e economia [14,29,33]. Estudos [34] mostraram que a inclusão de nanopartículas de SiC e ZrO<sub>2</sub> em matriz de alumina leva a um aumento na temperatura de início de retração e na temperatura final de sinterização quando comparadas com alumina pura processada nas mesmas condições.

No entanto este mecanismo pode levar a diminuição na taxa de densificação [34]. O motivo que pode explicar a diminuição na taxa de densificação na presença dessas inclusões, não é bem conhecido, Stearns e colaboradores [35] propuseram duas possíveis razões para as inclusões de SiC:

- presença das inclusões nos contornos de grãos da alumina pode limitar a difusão dos átomos para os poros;

- a dificuldade em remover material da interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ , se a partícula inclusa estiver sobre o contorno de grão da matriz, poderá inibir o processo de densificação.

#### **2.4.4 - Sinterização de Pós Finos**

Materiais nanométricos têm uma grande fração de átomos nos contornos de grãos. Esta característica possibilita uma maior difusividade em relação a materiais convencionais levando assim a uma maior sinterabilidade dos pós nanométricos, com uma diminuição da temperatura de sinterização [14].

Em cerâmica nanocristalina a força motriz para sinterização ou tensão de sinterização é maior quando comparada a cerâmicas convencionais. Esta diferença possibilita uma maior retração dos poros nas cerâmicas nanocristalinas, mesmo em temperaturas mais baixas. O problema mais comum na sinterização de pós nanométricos é a eliminação de poros grandes originados na compactação. Mayo [6] constatou que quando se parte de uma compactação com vazios mais finos, na sinterização consegue-se uma maior taxa de densificação. Uma maneira muito utilizada para a minimização do efeito da baixa densificação é a utilização de pressão durante a sinterização [25].

Muitos estudos com tamanho de partículas nanométricas tem mostrado a diminuição da temperatura de sinterização. Hahn [36] estudando o comportamento de pós nanométricos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  teve comprovado a expressiva redução da temperatura de sinterização, comparado a pós com tamanhos de partículas maiores.

Durante a sinterização de um pó compactado, a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente através de mecanismos de difusão atômica. Assim, o entendimento do processo de sinterização é essencial para atingir a microestrutura desejada.

Apesar da comprovada diminuição da temperatura de sinterização dos pós nanométricos, a sua densificação é freqüentemente acompanhada de grande crescimento de grãos. A estratégia utilizada para a diminuição do crescimento de grão é a adição de solutos ou partículas de uma segunda fase a uma cerâmica monofásica, provocando a redução da mobilidade do contorno

de grão. Com o controle do crescimento de grão consegue-se ganhos em propriedades como resistência mecânica e tenacidade à fratura nos materiais cerâmicos [6].

Outra possibilidade que pode ser utilizada para controlar o crescimento de grãos durante a sinterização e também melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos que se deseja sinterizar, é a adição de fases inertes (no sentido de não ser solúvel nem reagir com o composto da fase principal), tais como, partículas nanométricas de SiC, ZrO<sub>2</sub> em matriz de alumina.

## **2.5 - Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos**

A natureza frágil dos materiais cerâmicos resulta de suas ligações iônicas e/ou covalentes, as quais fornecem um limitado número de sistemas de deslizamento independentes, necessários para se atingir uma deformação plástica homogênea comumente observada nos materiais metálicos [37]. Devido à ausência de mecanismos de deformação plástica, a ponta de uma trinca em um material frágil é considerada como principal responsável pelo processo de ruptura, fazendo com que a resistência dos materiais cerâmicos esteja diretamente relacionada ao tamanho do defeito mais crítico existente no material testado. O defeito mais crítico é aquele que, devido ao seu tamanho, orientação e localização no volume testado do material apresenta a maior probabilidade de fratura.

Na busca por materiais com melhores desempenhos, surgiram os materiais cerâmicos avançados no início da década de 70. Tais melhorias foram realizadas através da disponibilidade de pós finos de elevada pureza, bem como a incorporação de mecanismos de aumento de tenacidade tais como a transformação de fase do tipo martensítica induzida por tensão, microtrincamento [38], reforços de fibras e whiskers, etc.

### 2.5.1 - Medidas da Resistência Mecânica

Existem vários tipos de ensaios para avaliar a resistência mecânica em materiais cerâmicos como: flexão a três pontos, flexão a quatro pontos, compressão uniaxial, tração uniaxial, dureza, etc. As medidas dos valores de resistência mecânica são dependentes do tipo do teste empregado, da distribuição de defeitos no volume do material e da distribuição de tensão no corpo de prova. Normalmente os ensaios de flexão a três pontos e o de compressão uniaxial são os mais utilizados, entretanto, em função da aplicação específica, os demais podem ser recomendados.

O ensaio de flexão é o mais empregado na caracterização de cerâmicos. Frequentemente os corpos de prova são barras retangulares com os cantos arredondados ou chanfrados. Pode-se usar ensaio de flexão a três ou quatro pontos, a diferença está no modo de carregamento onde no de três pontos, a carga é aplicada no centro da barra e no de quatro pontos, em dois pontos equidistantes da barra. Para a caracterização mecânica dos corpos de prova deste trabalho foi utilizado o ensaio de flexão a três pontos. Nos ensaios de flexão a maior dificuldade é quanto à obtenção e preparação dos corpos de prova, pois qualquer defeito superficial de fabricação pode comprometer a confiabilidade do ensaio. A norma ASTM C 1161–94 [39] estabelece condições dimensionais e de acabamento para os corpos de prova.

A Figura 2.12 mostra o esquema para ensaio de flexão a 3 pontos. A Equação 2.2 é utilizada para o ensaio de flexão a três pontos [39].

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2.2)$$

onde:

$\sigma$  é a resistência a flexão do material [MPa],  $P$  a carga aplicada [kgf],  $L$  a distância entre os pontos de apoio [mm],  $b$  a espessura dos corpos de prova [mm],  $h$  a altura dos corpos de prova [mm].

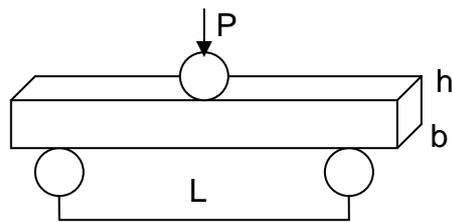


Figura 2.12. Esquema do sistema utilizado para os ensaios de flexão a três pontos

### 2.5.2 - Medidas de Tenacidade à Fratura

A medida da tenacidade à fratura para cerâmicos avançados normalmente pode ser determinada por três técnicas: a impressão Vickers a fratura, a flexão com uma barra indentada e a flexão com uma barra pré trincada [40].

Para a escolha da melhor técnica deve-se considerar aspectos relacionados à aplicação do produto, capacidade para obtenção de corpos de prova, tempo e custo [40]. A Figura 2.13 mostrada esquematicamente a aplicação destas técnicas.

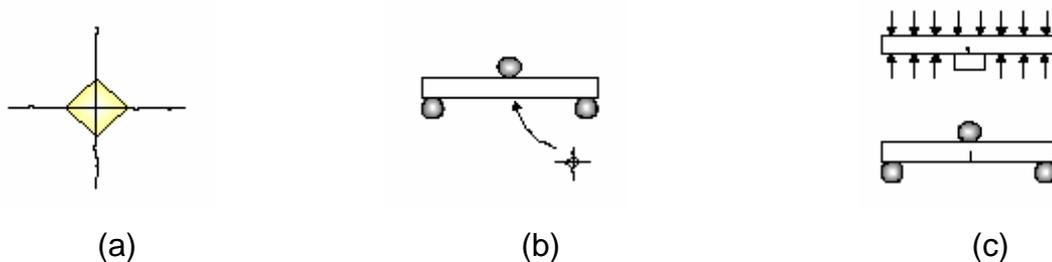


Figura 2.13. Técnicas aplicadas para determinação da tenacidade à fratura [40]: (a) impressão Vickers de fratura; (b) flexão de barra com impressão Vickers e (c) Flexão de barra pré trincada com impressão Vickers ou entalhe.

A técnica de indentação pela impressão Vickers, por se tratar de um ensaio simples de baixo custo tornou-se uma opção interessante, sendo utilizada para caracterização dos corpos de prova neste trabalho. A técnica consiste de um ensaio de microdureza Vickers em uma superfície polida de um material cerâmico, onde é analisada a impressão de uma ponta de diamante

em formato de pirâmide. A carga aplicada à amostra é responsável pelo aparecimento de fissuras ao redor da impressão que através da medida de seu comprimento consegue-se avaliar o grau de tenacidade à fratura do material, conforme mostra Figura 2.14 [41]. A medida de absorção da energia de deformação de um material frágil é fator crítico de intensidade do estresse (tenacidade à fratura), também conhecido como fator  $K_{Ic}$ . A tenacidade à fratura de um material esta relacionada ao nível de tensão elástica, a qual pode ser alcançada em torno da extremidade da fissura, antes do processo de fratura ser iniciado. Ou seja, é a capacidade elástica de resistir a tensões antes de gerar a fratura. Propriedades diversas como resistência mecânica, resistência ao choque térmico e susceptibilidade ao desgaste erosivo (grande aplicação em biomateriais) são todas fundamentalmente controladas por esse parâmetro [42].

Sabe-se que, com o aumento da tenacidade à fratura consegue-se um aumento na capacidade de absorção de energia do material.

A dureza do material ensaiado é determinada diretamente através de um microdurômetro ou através da Equação 2.3, conforme ASTM C 1327-99[41].

$$HV = 1,8544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (2.3)$$

Onde:

$HV$  é a dureza Vickers [GPa],  $P$  a aplicada carga [N],  $d$  a média das diagonais formadas na Indentação [m].

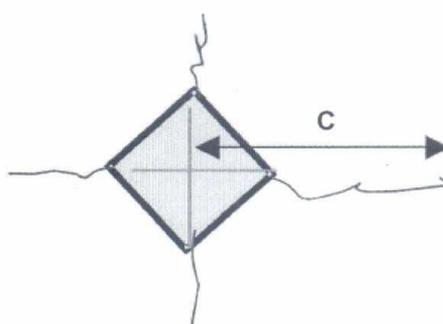


Figura 2.14. Indentação Vickers evidenciando a formação de Fissuras [41].

Para o levantamento da tenacidade à fratura de um material cerâmico usando a técnica da indentação, consegue-se correlacionar a fissura provocada pela impressão da ponta de diamante na amostra durante o ensaio de microdureza com a carga aplicada, com seu módulo de elasticidade e com a dureza do material através da Equação 2.4 [20,42,43].

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (2.4)$$

Onde:

$K_{IC}$  é a tenacidade à fratura do material [MPa.m<sup>1/2</sup>],  $\xi$  é uma constante independente do material (depende da geometria da deformação, e varia de 0,016 a 0,022 neste trabalho  $\xi= 0,016$ ),  $E$  o módulo de elasticidade [GPa],  $H$  a dureza Vickers [GPa],  $P$  a carga aplicada [N] e  $C$  o comprimento da trinca, medida a partir do centro da impressão [m].

Para o cálculo do valor de  $K_{IC}$  dos nanocompósitos de alumina-zircônia utilizou-se o módulo elástico da alumina (393 MPa) devido à dificuldade de se obter o módulo elástico desses nanocompósitos. O cálculo do módulo elástico desses nanocompósitos pode ser obtido através do método de Hübner [44]. Para simplificar, foi utilizado o módulo elástico da alumina sob o argumento de que o principal objetivo deste trabalho é de caráter comparativo entre as amostras.

A técnica de indentação foi proposta pela primeira vez em 1962 por Parmqvist [45]. O tamanho das fissuras produzidas pela técnica da indentação é uma função inversa da tenacidade. Quanto maior o valor de  $K_{IC}$ , melhor é o comportamento mecânico do material.

## 2.6 - Desgaste Abrasivo de Materiais Cerâmicos

Além da corrosão e fadiga, o desgaste é um dos problemas mais freqüentes na indústria, levando a substituição de componentes e ou manutenção de equipamentos. Normalmente o desgaste não é catastrófico,

porém leva a não eficiência operacional do meio em contato através da perda de potência, consumo de lubrificantes e substituição de componentes [46]. O processo de desgaste pode variar por interferência de parâmetros operacionais e ambientais tais como lubrificação, temperatura, pressão, velocidade, geometria, atmosfera e outros [47].

### 2.6.1- Mecanismo de Desgaste

Devido à fragilidade dos cerâmicos, vários tipos de trincas são introduzidos pelo atrito ao redor da zona de contato, como as trincas hertzianas laterais, medianas e radiais. A superfície apresenta também trincas generalizadas devido ao processo de acabamento superficial do corpo cerâmico. A Figura 2.15 mostra esquematicamente os tipos de trincas introduzidas por atrito. O desgaste ocorre através das partículas formadas por propagação de trincas e este é função da pressão no ponto de contato [48].

O estudo do desgaste faz parte da tribologia, que abrange a ciência e tecnologia de superfícies interagindo em movimento relativo [49].

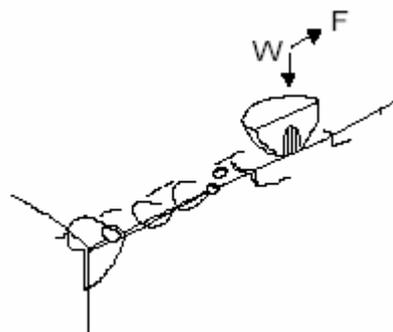


Figura 2.15. Tipos de trincas introduzidas por atrito, onde  $W$  é a carga normal no ponto de contato e  $F$  a força de atrito na zona de contato [48].

Evans [50] considera o volume de material desgastado durante o atrito entre duas superfícies como uma forma de avaliar o desgaste.

Um outro modelo capaz de avaliar o mecanismo de desgaste considera a severidade de contato para desgaste [48]. São observados três mecanismos de desgastes em função da severidade de contato, ou seja, o regime de desgaste brando (I), o regime de transição (II) e o regime severo (III). A

velocidade e a carga têm forte influência na quantidade de material removida das superfícies de desgaste [50]. No regime de desgaste brando (I) as superfícies são pouco afetadas pelo desgaste. Ocorre um desgaste microabrasivo nos cantos dos poros, nos defeitos superficiais, nos finos riscos superficiais que pode ser responsável pela nucleação de trincas e iniciação do desgaste [51]. No regime de transição (II) ocorre quando o nível de tensão dinâmica na superfície excede o limite crítico para iniciação da propagação incontrolável das trincas, com resultado de ruptura da superfície. Os mecanismos de deterioração dominantes são deformação plástica e fratura da superfície. Já no regime severo de desgaste (III) a superfície é coberta pelos debris desgastados. Debris consistem em finos fragmentos moídos que localmente, são compactados termo-mecanicamente para formar camadas de tribo filme. Os debris controlam o desgaste e a resposta ao atrito. Na Figura 2.16 é mostrado esquematicamente o regime severo de desgaste em um mancal de alumina segundo Andersson [52].

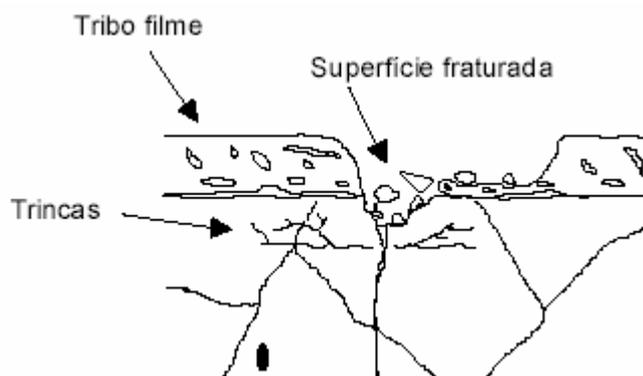


Figura 2.16. Ilustração esquemática da superfície desgastada de mancais de alumina sujeitos ao desgaste severo [52].

Uma representação de visualização tridimensional do desgaste da alumina relacionando a carga e a velocidade é representada na Figura 2.17 [53].

O desgaste depende das variáveis do sistema e do meio no qual ocorre, não se constituindo em uma propriedade intrínseca do material; sendo assim, a realização de um ensaio universal é praticamente impossível [49].

Trabalhos recentes em caracterização tribológica [54,55], mostraram que a resistência ao desgaste dos nanocompósitos é muito superior aos materiais convencionais. A resistência ao desgaste de alumina com inclusões nanométricas de SiC reduz o desgaste desse material em até duas ordens de grandeza quando comparado a alumina sem reforço, contendo o mesmo tamanho de grão [54,56]. O mecanismo responsável por essa melhoria na resistência ao desgaste dos nanocompósitos não está completamente determinado, mas acredita-se que esteja relacionado a uma combinação de fatores; entre eles, a diminuição da tensão residual anisotrópica da matriz quando a segunda fase é adicionada e ao aumento da tenacidade a fratura do material.

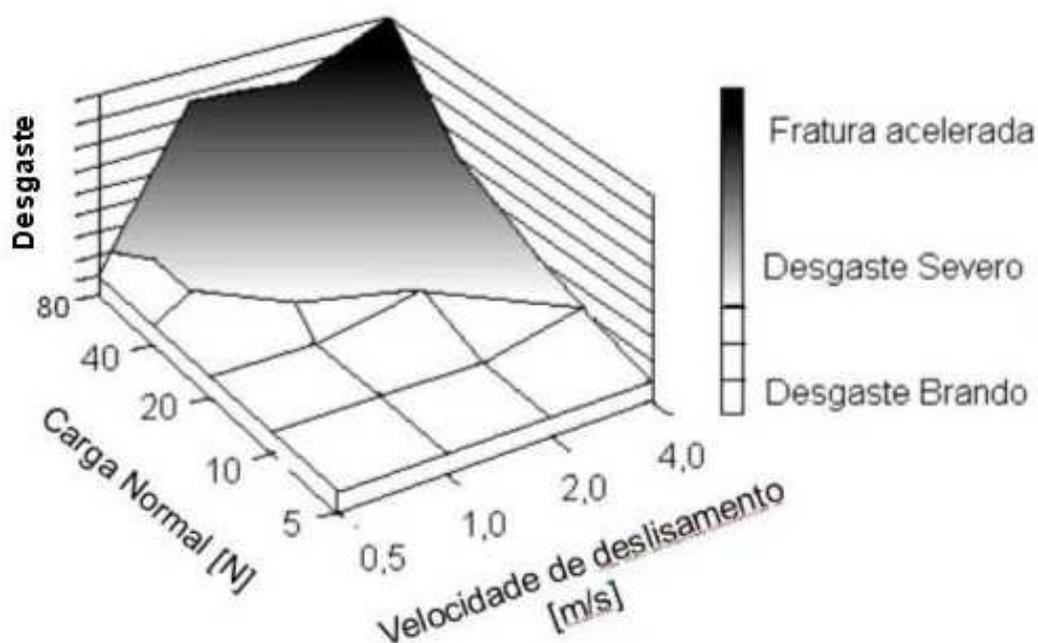


Figura 2.17. Representação esquemática do desgaste da  $Al_2O_3$  em função da carga e velocidade utilizada [53].

A caracterização tribológica dos nanocompósitos com ênfase no estudo de desgaste contribuirá para futuras aplicações desses materiais em diferentes condições de uso, como por exemplo, ferramentas de corte, cabeça e camisa de pistão, mancais e diversas peças para aplicações aeroespaciais.

## 2.6.2 - Ensaio de Desgaste – Pino no Disco.

Para ensaios de deslizamento alguns autores [51,57] utilizam o sistema pino no disco com versões diferenciadas onde variações como formato da superfície de desgaste do pino e direção da carga aplicada são utilizados.

Neste trabalho, o levantamento de desgaste de corpo de prova foi realizado utilizando pinos cilíndricos com extremidade esférica em disco de alumina, com carga aplicada na direção normal ao disco e a taxa de desgaste foi medida pela equação 2.5 [51]:

$$W = \frac{\Delta V}{F_s} \quad (2.5)$$

Onde:

$W$  é a taxa de desgaste [ $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ],  $\Delta V$  é o volume de material removido [ $\text{mm}^3$ ],  $F$  a carga usada [N] e  $s$  a distância percorrida [m].

## 2.7 - Mecanismos de Reforços em Materiais Cerâmicos

As propriedades dos materiais dependem não somente da composição química e estrutura de suas fases, mas também do arranjo das mesmas. O arranjo ou microestrutura depende do processamento, matéria prima, relações de equilíbrio, cinética, etc. A microestrutura pode ser descrita por: número e tipo de fases, incluindo porosidade, distribuição de tamanhos, forma e orientação das fases e quantidades relativas de fases [58].

A necessidade de aumento das propriedades mecânicas, dentre elas resistência à fratura, tem despertado interesse na comunidade científica em estudar mecanismos de reforços em materiais cerâmicos. Os mecanismos de reforços mais estudados nas últimas décadas foram às inclusões nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, a tenacificação por microtrincamento e transformação induzida de tensão, conseguida pela adição de partículas de zircônia numa matriz cerâmica, minimização de tamanho de grãos e de poros, a adição de fibras ou *whiskers* em uma matriz cerâmica [59], e outros. Este trabalho tem como objetivo: melhorias nas propriedades da

matriz de alumina pela adição de partículas nanométricas de zircônia, sendo que o principal efeito dessas inclusões está relacionado à inibição do crescimento de grãos durante a sinterização e não ao mecanismo de tenacificação em transformação de fase da zircônia.

### **2.7.1 - Reforço com Adição de Partículas Nanométricas**

A adição de partículas nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, apresentam melhoras em suas propriedades mecânicas quando comparados ao material sem reforço [2,60,61]. No primeiro estudo, realizado no final da década de 80, Niihara [1,5] obteve aumento de cerca de 300% na resistência a flexão e 40% na tenacidade à fratura pela simples adição de 5% em volume de partículas de SiC, com tamanho aproximado de 200nm, a uma matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No que se refere à microestrutura observa-se uma grande inibição do crescimento de grão da matriz causada pela presença de SiC, proporcionando ganho em algumas propriedades mecânicas. Explicações para estes resultados baseiam-se principalmente na presença de tensões residuais no material causado pela diferença dos coeficientes de expansão térmica (alumina  $8,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  e carbeto de silício  $4,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Estas tensões, formadas durante o resfriamento levam a mudança do modo de fratura do material de intergranular para transgranular [62], levando ao aumento da tenacidade à fratura, pois a energia necessária para propagação de uma trinca através dos grãos é maior que no contorno de grão. Já o aumento da resistência à flexão é decorrente da diminuição do tamanho de defeito crítico do material.

Observa-se também uma melhora com relação a defeitos de superfície, pois estes são facilmente eliminados, visto que neste material a presença de inclusões, dificulta o arrancamento de grãos durante as etapas de acabamento superficial, o que não acontece no caso de uma matriz sem reforço [2].

### **2.7.2 - Reforço Através de Tempera**

Niihara [1,5] também observou que tratamento de recozimento a 1300°C em ar ou em atmosfera inerte leva a aumentos ainda maiores na resistência a

flexão do material. Isto se deve a eliminação de defeitos superficiais causado pela difusão de matéria e a formação de contorno de sub-grãos no material pela ordenação das discordâncias formadas durante o resfriamento do mesmo. Este efeito é de maior intensidade no nanocompósito  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  do que na alumina sem reforço visto que o nanocompósito mantém grande parte de suas tensões residuais [2].

Com relação a resistência à fratura, a lógica sugere que as tensões superficiais deveriam aumentar com o aumento da temperatura até o ponto em que ocorresse dano por choque térmico. Essa possibilidade foi investigada para um material sílico aluminoso [63], onde foi encontrada uma região de temperaturas intermediárias na qual o material estava sujeito a dano. Em temperaturas mais altas, um reforço foi observado. A Figura 2.18 e a Tabela 2.3 mostram o aumento da resistência da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96%) pelo simples reaquecimento a  $1500^\circ\text{C}$ , o que pode ser explicado por r relação de tensões residuais localizadas, arredondamento das pontas das falhas ou “cicatrização” de falhas [58].

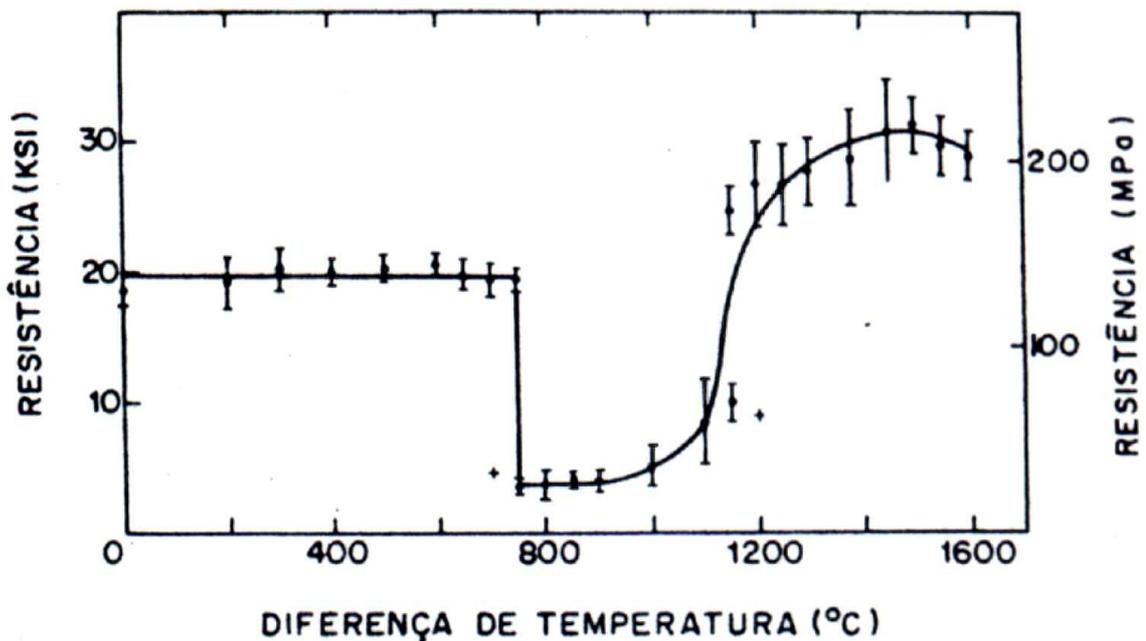


Figura 2.18. Resistência à flexão de material sílico-aluminoso após têmpera [58].

Tabela 2.3 - Resistência à flexão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido a diferentes têmperas [58].

| Meio de têmpera                | T (°C)* | σ <sub>f</sub> (MPa) |
|--------------------------------|---------|----------------------|
| Peças controle                 | --      | 320                  |
| Peças controle aquec. a 1500°C | --      | 410                  |
| Silicone (5cst)                | 1550    | 705                  |
| Silicone (100cst)              | 1550    | 725                  |
| Silicone (100cst)              | 1600    | 725                  |
| Silicone (12.500cst)           | 1550    | 595                  |
| Óleo SAE30                     | 1600    | 705                  |
| Querosene                      | 1600    | 600                  |
| Etileno glicol                 | 1500    | 120                  |
| Água                           | 1600    | 36                   |
| Ar forçado                     | 1500    | 535                  |

\* Temperatura de resfriamento.

### 2.7.3 - Efeito da Porosidade

Dois equações empíricas explicam o efeito da porosidade no módulo de elasticidade e na resistência à fratura para materiais cerâmicos. A primeira mostrada na Equação 2.6, é válida para até 50% de porosidade e estabelece que, [64]:

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (2.6)$$

Onde:

$P$  é a fração volumétrica de poros,  $E_0$  é o módulo elástico do material sem poros [GPa] e  $E$  é o módulo elástico do material analisado [GPa].

A segunda mostrada na Equação 2.7 [65], estabelece que:

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-NP) \quad (2.7)$$

onde:

$P$  é a fração volumétrica de poros,  $\sigma_0$  é o módulo de ruptura do material

sem poros [MPa],  $\sigma_f$  é o módulo de ruptura do material analisado e  $N$  uma constante empírica,  $3 < N < 7$  dependendo da localização, distribuição de tamanhos e da geometria dos poros.

Estas equações não consideram o tamanho dos poros e devem valer para poros pequenos, isto é, caso em que o defeito crítico é bem maior que o tamanho dos poros. A diminuição do módulo elástico ( $E$ ) e da tensão de fratura ( $\sigma_f$ ) então, é provocada pela diminuição da área seccional efetiva de aplicação de carga, e pela diminuição da energia efetiva de fratura [58].

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Corpos de prova obtidos a partir de pós comercial de alumina micrométrica pura, foram utilizados para comparação com corpos de prova do nanocompósito alumina-zircônia obtidos a partir de pós nanométricos de alumina e zircônia.

Para a produção dos pós nanométricos de zircônia utilizou-se pós de zircônia comercial ( $ZrO_2$ ) produzido pela Daiichi Kigewso-EP-Grade, com tamanho médio de partículas de  $0,8\mu m$ .

Para a produção dos pós nanométricos de alumina-zircônia (5% em volume de zircônia), utilizou-se a mesma zircônia usada na produção de zircônia nanométrica e, a alumina utilizada foi a comercial ( $Al_2O_3$ ) de alta pureza (99,995%), AKP53 da Sumitomo Chemical-Japão, com tamanho médio de partículas de  $0,2\mu m$ .

A Figura 3.1 mostra um diagrama de blocos representando resumidamente os procedimentos utilizados neste trabalho.

#### **3.1 - Obtenção de Pós Nanométricos de Zircônia e Alumina-Zircônia Usando Moagem de Alta Energia (MAE)**

Para obtenção dos pós nanométricos de alumina-zircônia e zircônia, foi utilizado um moinho de alta energia tipo SPEX mixer/Mill, conforme mostrado na Figura 3.2. As bolas e frascos de moagem utilizados eram de aço endurecido. As bolas tinham diâmetro de 10mm e a relação de bolas material usada foi de 6:1. O moinho utilizado trabalha através da transferência de rotação do motor para o frasco de moagem com o auxílio de um eixo concêntrico que transfere ao frasco um movimento helicoidal. A cada movimento do frasco as bolas colidem com o pó e com a superfície do frasco moendo e misturando os pós.

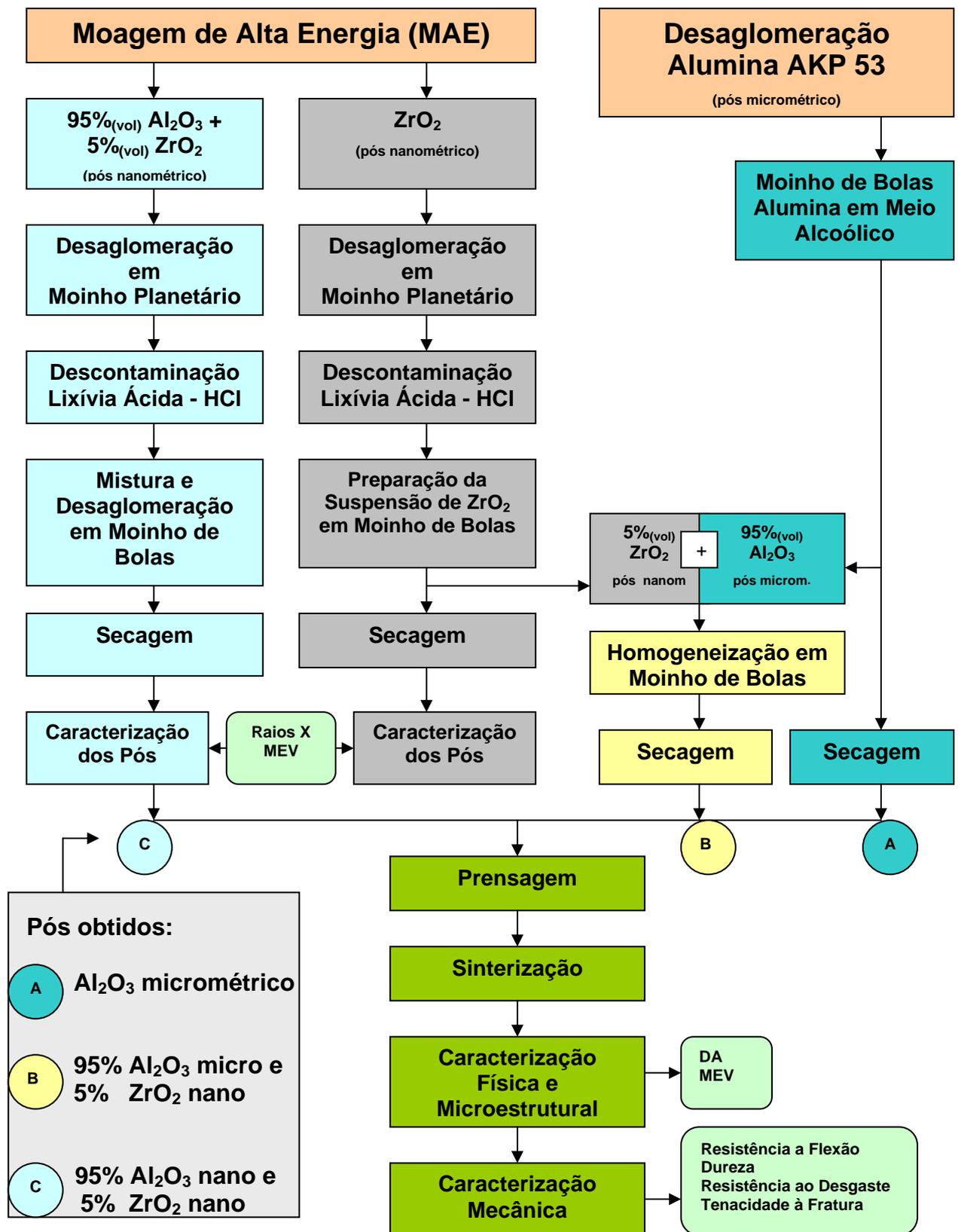


Figura 3.1. Diagrama de blocos representando as etapas do trabalho.

Devido a velocidade de rotação (1200rpm), a amplitude (em torno de 5cm) e a velocidade das bolas (em torno de 5m/s), a força de impacto é extremamente alta neste tipo de moinho, conferindo menores tempos de processamento quando comparado a outros tipos de moinhos, atritor ou planetário, por exemplo [11].

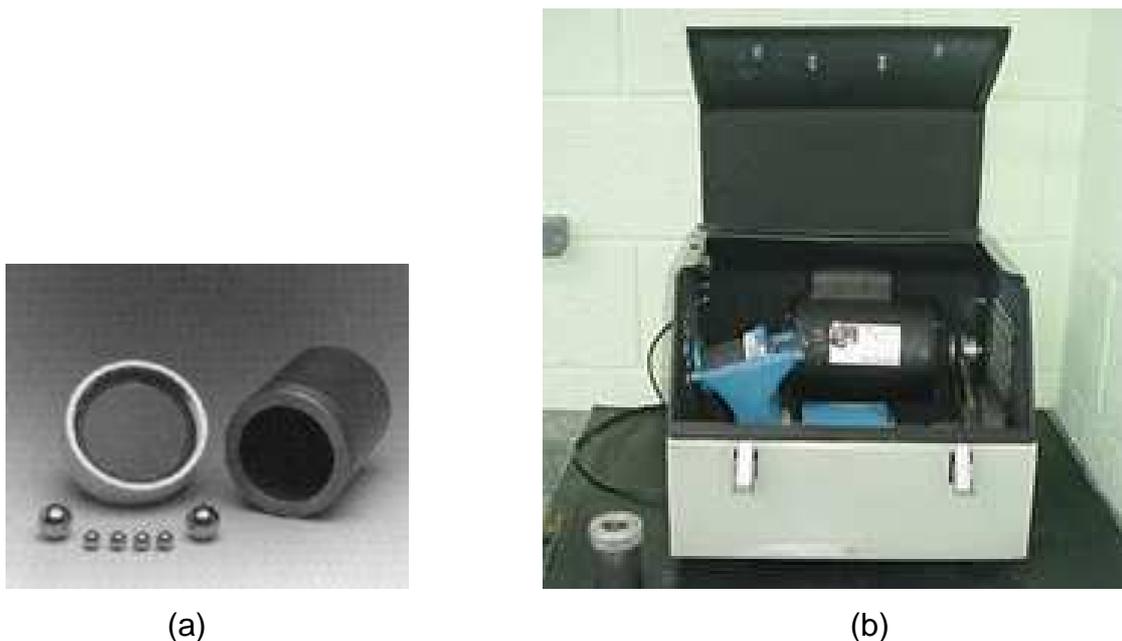


Figura 3.2. Moinho de alta energia utilizado: (a) frasco e bolas de aço temperado e (b) Moinho Tipo SPEX .

Foram realizadas duas etapas de moagem de alta energia, na primeira obteve-se pós nanométricos de alumina e zircônia moídos juntos, obedecendo a proporcionalidade de 5% em volume de zircônia (a obtenção deste pó é representada no diagrama de blocos, Figura 3.1, pós obtidos usando a composição **C**) e na segunda, obteve-se pós nanométricos de zircônia para posterior mistura com alumina micrométrica.

Em ambas etapas, a relação de bolas:material utilizada na moagem foi fixada em 6:1 e o tempo de moagem em 6 horas. A escolha destes valores foi definida de acordo com estudos realizados anteriormente, da minimização da contaminação com ferro do frasco e meios de moagem [9,66-67].

### **3.1.1- Desaglomeração dos Pós Nanométricos em Moinho Planetário**

Os pós obtidos em moinho de alta energia foram desaglomerados em moinho planetário Pulverese 7 FRITSCH GmbH. Nesta operação foram utilizados frasco e bolas de 10mm de diâmetro em aço temperado, com uma relação bola:material de 5:1, em meio alcoólico, com 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), usado como defloculante, durante 1 hora. As principais características deste moinho são os movimentos de rotação e translação, que são obtidos com a rotação de um disco onde é fixado o frasco e pelo movimento do frasco em torno do seu próprio eixo com sentido oposto ao disco.

### **3.1.2 - Eliminação do Ferro dos Pós Nanométricos**

Devido à contaminação com ferro, oriundos dos frascos e meios de moagem, durante a moagem de alta energia e desaglomeração em moinho planetário, os pós nanométricos foram submetidos a uma lixívia ácida, utilizando-se uma solução de 20% de ácido clorídrico. Os pós foram lavados de três a cinco vezes até que a solução não apresentasse uma coloração amarelada. Em seguida os mesmos foram lavados com água destilada para a eliminação do ácido. Após a eliminação do ácido a água foi substituída por álcool etílico.

### **3.1.3- Mistura e Desaglomeração em Moinho de Bolas dos Pós Nanométricos**

Para a mistura e desaglomeração dos pós nanométricos, utilizou-se um moinho de bolas modelo TE 500/1 da Tecnal e um frasco de polipropileno com bolas de zircônia de 5mm de diâmetro (relação bola:material 4:1).

Com base na literatura e trabalhos realizados [9,18,68,69], para uma maior eficiência do processo, o preenchimento do frasco com bolas e material, representou no máximo 55 a 60% de sua capacidade volumétrica, e a velocidade do moinho utilizada obedeceu à Equação (3.1).

$$V_c = \frac{423}{(D-d)^{1/2}} \quad (3.1)$$

Onde:

$V_c$  é a velocidade de rotação do moinho [rpm],  $D$  é o diâmetro interno do frasco [cm] e  $d$  é o diâmetro do meio de moagem [cm].

Foram utilizados dois procedimentos para a mistura e desaglomeração dos pós nanométricos:

### ***I - Pós nanométricos de alumina-zircônia***

A moagem/mistura em meio alcoólico dos pós de alumina-zircônia foi realizada por 22 horas, em seguida foi adicionado 0,5% em peso de ácido oléico e misturado por mais 02 horas. A barbotina obtida foi seca através de ar comprimido direcionado no interior do frasco e os pós resultantes passados em uma peneira de malha 80 mesh. Pós nanométricos de alumina-zircônia foram reservados para posterior caracterização e prensagem.

### ***II - Pós nanométricos de zircônia***

Parte da suspensão em meio alcoólico de pós de zircônia foi seca através de ar comprimido para posterior caracterização dos pós e parte foi reservada para posterior mistura em suspensão de alumina.

## **3.2- Obtenção de Pós de Alumina Micrométrica com Partículas Nanométricas de Zircônia**

Através do gotejamento, 5% em volume de suspensão de pós nanométricos de zircônia (obtida no item 3.1.3) foram adicionados a uma suspensão de alumina. Esse procedimento foi baseado em estudos realizados anteriormente [70,71]. Duas etapas caracterizam esse procedimento de mistura:

a) *preparação da suspensão de alumina*: a alumina foi preparada em um moinho de bolas usando a relação bola:material de 5:1, em um frasco de polipropileno com 0,2% em peso de PABA por 1 hora.

b) *preparação da suspensão de zircônia*: a partir de uma cuidadosa homogeneização da suspensão de  $ZrO_2$  obtida no item 3.1.3, foi calculada a quantidade necessária dessa suspensão correspondente a 5% em volume de  $ZrO_2$ , e adicionada à suspensão de alumina. O frasco com a mistura das suspensões foi levado ao moinho de bolas por 22 horas. Na seqüência foi adicionado 0,5% em peso de ácido oléico e misturado por mais 2 horas. O procedimento de secagem foi o mesmo utilizado no item 3.1.3. A mistura dos pós micrométricos de alumina com pós nanométricos de zircônia foram reservados para posterior conformação de corpos de prova. A obtenção deste pó é representada no diagrama de blocos, Figura 3.1, por pós obtidos usando a composição **B**.

### **3.3 - Obtenção de Pós de Alumina Micrométrica**

Para a obtenção de corpos de prova com 100% de alumina utilizou-se o mesmo procedimento usado na preparação dos pós nanométricos, item 3.1.3, ou seja, mistura/moagem em moinho de bolas com álcool etílico e 0,2% em peso de PABA por 22 horas, mais 0,5% em peso de ácido oléico e moagem/mistura por mais 2 horas.

A barbotina obtida foi seca através de ar comprimido direcionado no interior do frasco. Em seguida os pós foram passados em uma peneira de malha 80 mesh. Pós micrométricos de alumina foram reservados para posterior prensagem. A obtenção deste pó é representada no diagrama de blocos, Figura 3.1, por pós obtidos usando a composição **A**.

### **3.4- Caracterização dos Pós de $Al_2O_3-ZrO_2$ e $ZrO_2$ Obtidos por Moagem de Alta Energia**

### 3.4.1- Difração de Raios X

Foi utilizada a Difração de Raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes e para a medida do tamanho de cristalito. Utilizou-se um difratômetro Siemens modelo 5100 com radiação  $K\alpha_{(Cu)}$ , operando com tensão de 40KV e corrente de 40mA e velocidade do goniômetro de 0,33 graus/minuto, variando  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $50^\circ$  para o pó de  $ZrO_2$  e de  $20^\circ$  a  $75^\circ$  para o pó de  $Al_2O_3-ZrO_2$ . A difração de raios X é baseada na relação de Bragg, mostrada na Equação 3.2.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.2)$$

onde:

$n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.

Através da comparação com o arquivo do JCPDS (Joint Committee on powder diffraction standards), onde estão catalogadas mais de 30.000 substâncias inorgânicas é possível verificar a formação dos produtos analisados.

O tamanho de cristalito foi calculado através do alargamento dos picos de difração, utilizando a fórmula de Scherrer, conforme mostrado na Equação 3.3. Um padrão de silício foi utilizado para corrigir o alargamento do pico devido ao erro do equipamento.

A fórmula de Scherrer utilizada é dada por:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

Onde:

$k$  é uma constante (pode variar de 0,5 a 2,0 dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho do cristalito, neste trabalho utilizou-se  $k=1$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do tubo de cobre,  $t$  é a espessura do cristal,  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg e  $B$  é o alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade.

A fórmula de Scherrer é utilizada para estimar o tamanho de partícula para cristalitos muito pequenos a partir da medida da largura das curvas de difração (sendo válida para tamanho de partículas inferiores a 300nm). O tamanho de cristalito é definido como o tamanho dos microdomínios que difratam em fase. A difração é sensível a essas unidades de difração e não ao tamanho de partícula. Uma partícula, mesmo parecendo um cristal perfeito, pode ser composta por vários cristalitos. O alargamento B refere-se assim ao alargamento extra ou alargamento devido ao efeito do tamanho de partícula somente. Em outras palavras, B é essencialmente zero quando o tamanho de partícula excede 1000Å.

### **3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós Nanométricos**

Os pós nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, usando microscópio Philips, modelo XL30-FEG.

A microscopia eletrônica de varredura é fundamental para o estudo da topografia de sólidos e pós, devido à sua capacidade em proporcionar uma profundidade de foco bem superior aos dos microscópios ópticos, além de poder atingir resolução em torno de 300nm. Por ter alta resolução e grande profundidade de foco, que permite obter imagens tridimensionais da amostra, esta técnica é muito útil para analisar superfícies de fratura.

O princípio da microscopia eletrônica de varredura baseia-se na focalização de um feixe de elétrons, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura pela superfície da amostra. Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície de uma amostra incluem, para o espalhamento elástico: elétrons retro espalhados (backscattered); e para espalhamento inelástico: elétrons secundários, elétrons Auger, etc. Os elétrons secundários revelam a topografia da superfície da amostra e são os principais responsáveis pela formação da imagem analisada.

### 3.5 - Conformação dos Corpos de Prova

Com os pós obtidos nos itens 3.1.3, 3.2 e 3.3, realizou-se a conformação dos corpos de prova na forma de pastilha (10mm de diâmetro) para medida da densidade aparente, ensaio de dureza, tenacidade à fratura e análise microestrutural. Corpos de prova, na forma de barras (4,2mm x 4,7mm x 27,5mm) foram conformados para a realização dos ensaios de resistência à flexão. Para realização dos ensaios de desgaste, pino sobre disco, conformou-se pinos (6,7mm de diâmetro, 12mm de altura e extremidade com 2,8mm de raio) conforme mostra a Figura 3.3. A conformação dos corpos de prova foi feita através de prensagem uniaxial, com pressão de 50MPa, seguida de prensagem isostática, com pressão de 200MPa.



Figura 3.3. Corpos de prova na forma de pinos confeccionados para realização dos ensaios de desgaste.

#### 3.5.1- Caracterização dos Corpos de Prova a Verde

Os corpos de prova a verde foram caracterizados através da densidade a verde obtida pelo levantamento dimensional e utilizando-se a Equação 3.4.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.4)$$

Onde:

m é a massa do corpo de prova [g], v o volume do corpo de prova [cm<sup>3</sup>].

A densidade a verde é dada então em  $\text{g/cm}^3$  e expressa em termos de porcentagem da densidade teórica (%Dt) onde:

$$\%DT = \frac{\rho}{\rho_t} \times 100 \quad (3.5)$$

onde:

%D<sub>t</sub> é a porcentagem da densidade teórica,  $\rho$  a densidade a verde [ $\text{g/cm}^3$ ],  $\rho_t$  a densidade teórica ( $1/\rho_t = X_A/\rho_A + X_B/\rho_B$ ),  $X_A$  e  $X_B$  são as porcentagens do material sólido A e B respectivamente. Para a alumina pura a densidade teórica usada foi de  $3,98\text{g/cm}^3$ , para a zircônia foi de  $5,61\text{g/cm}^3$  e para o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  a densidade calculada foi de  $4,038\text{g/cm}^3$ .

### 3.6 - Sinterização

Neste trabalho foi utilizada a metodologia para sinterização adotada no estudo de sinterização de pós de alumina ultra-fina [14], uma vez que a matriz de alumina é a mesma e as condições de sinterização por serem idênticas os resultados com inclusão podem ser diretamente comparados com os resultados apresentados para a alumina pura. Portanto os procedimentos adotados foram:

- realização de ensaios de dilatométrica para verificar as faixas de temperatura em que ocorrem as principais etapas de sinterização, ou seja, a temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração;
- a definição, com base nos ensaios de dilatométrica, das curvas de sinterização, as quais incluem um patamar na temperatura máxima de sinterização, que deve resultar na maior relação entre densidade e tamanho de grãos final.

### **3.6.1- Eliminação de Orgânicos**

Antes da sinterização, os corpos de prova foram calcinados em uma mufla marca EDG 3P-S modelo 7000, com taxa de aquecimento de 1°C/min até 400°C e mantidos por 2 horas, para a eliminação dos resíduos orgânicos provenientes da moagem ou dos aditivos de processamento.

### **3.6.2 - Estudo de Sinterização em Dilatômetro**

Para a determinação da melhor temperatura de sinterização para cada composição, foram realizadas queimas sem patamar, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1550°C, utilizando um dilatômetro horizontal da marca Netzsch, modelo 402C [14,72].

### **3.6.3 – Estudo de Sinterização dos Corpos de Prova**

Após os ensaios de dilatométrica, os corpos de prova foram sinterizados com patamar intermediário de 1050°C por 1 hora com temperaturas finais de 1400°C para alumina pura, 1420°C para alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas e 1460°C para alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica, com taxa de aquecimento de 10°C/min com patamar de 2 horas. Para isso utilizou-se um forno fabricado pela MAITEC, modelo FE50RD.

A opção pela utilização do patamar a 1050°C é baseada no fato de que a introdução de um patamar isotérmico a baixas temperaturas na curva de sinterização de alumina sub-micrométrica, promove uma otimização do processo de sinterização, tendo como resultado final a obtenção de corpos densos com menores tamanhos de grãos. Além disso os resultados foram obtidos nas mesmas condições utilizadas em estudos anteriores [14], e com o mesmo pó de alumina no qual foram adicionadas as inclusões.

### **3.7 - Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização**

### 3.7.1 - Densidade Aparente

Medidas de densidade aparente (DA) dos corpos de prova sinterizados foram obtidas através da técnica baseada no princípio do método de Archimedes utilizando a Equação 3.6.

$$DA = \left( \frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \rho_a \quad (3.6)$$

Onde:

DA é a densidade aparente [g/cm<sup>3</sup>], Ms é a massa da amostra seca [g], Mu é a massa da amostra úmida após ter permanecida imersa em água durante 24 horas [g], Mi é a massa da amostra imersa em água [g] e  $\rho_a$  é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida [g/cm<sup>3</sup>].

Os resultados de densidade aparente, da mesma forma que a descrita na seção 3.5.1, são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT), calculada para cada composição.

### 3.7.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Amostras

As preparações das amostras para análise microestrutural seguiram os seguintes procedimentos: embutimento em resina epóxi e desbaste com lixas de carvão de silício, em granulometrias decrescentes de 220 a 600 mesh. Na seqüência o polimento foi feito em uma politriz modelo Aropov 2V da Arotec, com pasta de diamante com diâmetro médio de partículas de 9, 6, 3 e 1µm. As amostras foram caracterizadas por micrografia de superfície polida e micrografia de superfície de fratura. Para a observação no MEV, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositada através de uma evaporadora marca Balzers, modelo SCD-004 e utilizado o mesmo microscópio descrito no item 3.4.2.

### 3.7.3 - Módulo de Ruptura à Flexão

Os corpos de prova em formato de barras foram desbastados com lixas de diamante, em granulometrias decrescentes de 125, 45 e 6 $\mu$ m da marca Büehler. Os ensaios à flexão em três pontos foram realizados em um equipamento universal de ensaios de fabricação da EMIC, modelo DL 2000, mostrado na Figura 3.4. A velocidade de ensaio utilizada foi de 0,2mm/min, a distância entre apoios foi de 20 mm e a tensão de ruptura foi medida segunda a Equação 2.2, mostrada no item 2.5.1, norma ASTM C1161-94 [39].

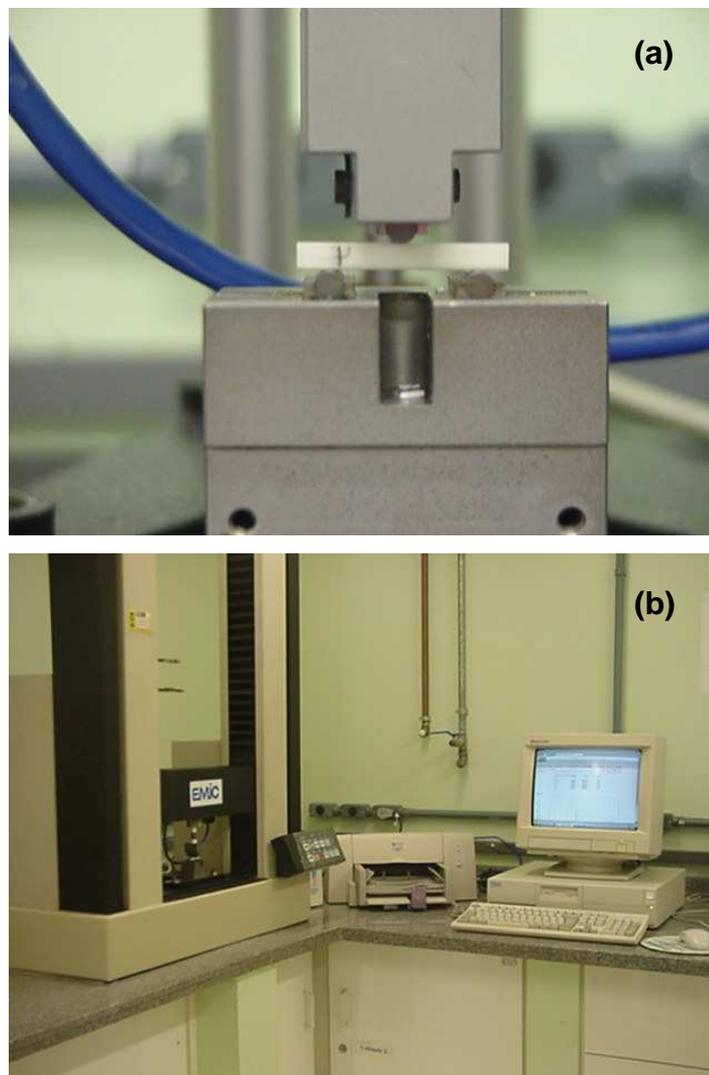


Figura 3.4. (a) dispositivo para ensaio de flexão a três pontos, (b) equipamento universal de ensaio modelo DL 2000.

#### **3.7.4 - Microdureza Vickers**

Para a realização dos ensaios de microdureza, os corpos de prova foram preparados utilizando-se os mesmos procedimentos do item 3.7.2. Foi utilizado um microdurômetro com indentador de diamante (ângulo de 136°) modelo FM 7E. Os resultados foram obtidos a partir da Equação 2.3 e a carga utilizada foi de 100gf (0,98N), conforme norma ASTM C 1327-99 [41].

#### **3.7.5 - Tenacidade à Fratura**

Da mesma forma que no item 3.7.4 os corpos de prova foram preparados utilizando-se os mesmos procedimentos do item 3.7.2 e a tenacidade à fratura dos corpos de prova foram determinadas pela técnica de indentação pela impressão Vickers, usando a Equação 2.4. A indentação foi obtida em um microdurômetro modelo FM 7E com carga de 500gf (4,91N), conforme norma ASTM C 1327-99 [41].

#### **3.7.6 - Ensaio de Desgaste**

Para o ensaio de desgaste utilizou-se o sistema pino no disco descrito no item 2.6.2 com aplicação de uma carga constante de 28N, velocidade do disco de 0,48m/s e uma distância de percurso estabelecida de 3000m. O disco usado foi de alumina e o equipamento utilizado para o ensaio de desgaste "pino sobre disco" foi o modelo TE 67 de fabricação da PLINT, mostrado na Figura 3.5. Antes da realização do ensaio as amostras foram lavadas em álcool e secas em estufa em seguida pesadas em balança de precisão. Após o ensaio o mesmo procedimento foi realizado, visando calcular a perda de massa. A taxa de desgaste foi medida pela equação 2.5.



Figura 3.5. Equipamento modelo TE67 utilizado para ensaio de desgaste.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - Caracterização dos Pós Obtidos por Moagem de Alta Energia (MAE)

Primeiramente serão apresentados os resultados da caracterização dos pós de  $ZrO_2$ , obtidos em moinho de alta energia.

A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios X (DRX) do pó de  $ZrO_2$  moído por 6 horas em moinho de alta energia, seguido de desaglomeração em moinho planetário e moinho de bolas. Picos largos caracterizam o baixo tamanho do cristalito. Para o cálculo do tamanho de cristalito usou-se a fórmula de Scherrer (3.3), sendo determinado tamanho de cristalito em torno de 15nm.

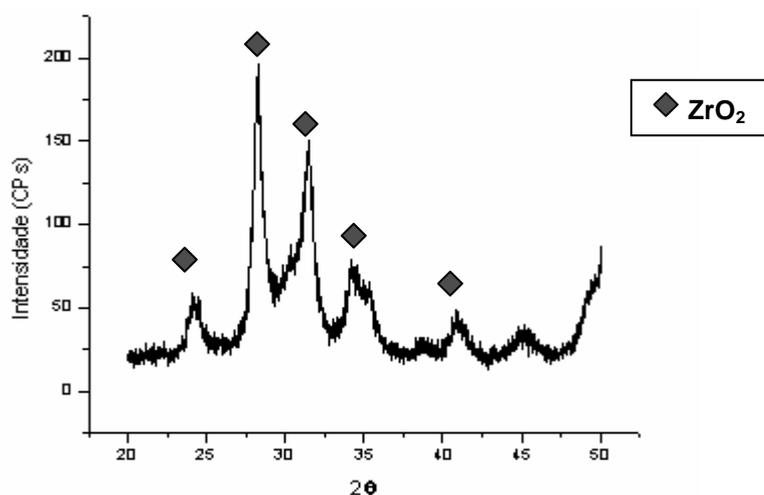


Figura 4.1. Difratograma de raios X do pó de  $ZrO_2$  após moagem em moinho de alta energia por 6 horas e após desaglomeração em moinho planetário e moinho de bolas.

A Figura 4.2 (a), (b) e (c), mostra respectivamente, as micrografias obtidas por MEV do pó de  $ZrO_2$  antes da moagem, após moagem por 6 horas em MAE e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e, após 6 horas em MAE, 1 hora de desaglomeração em moinho planetário e 24 horas em moinho de bolas.

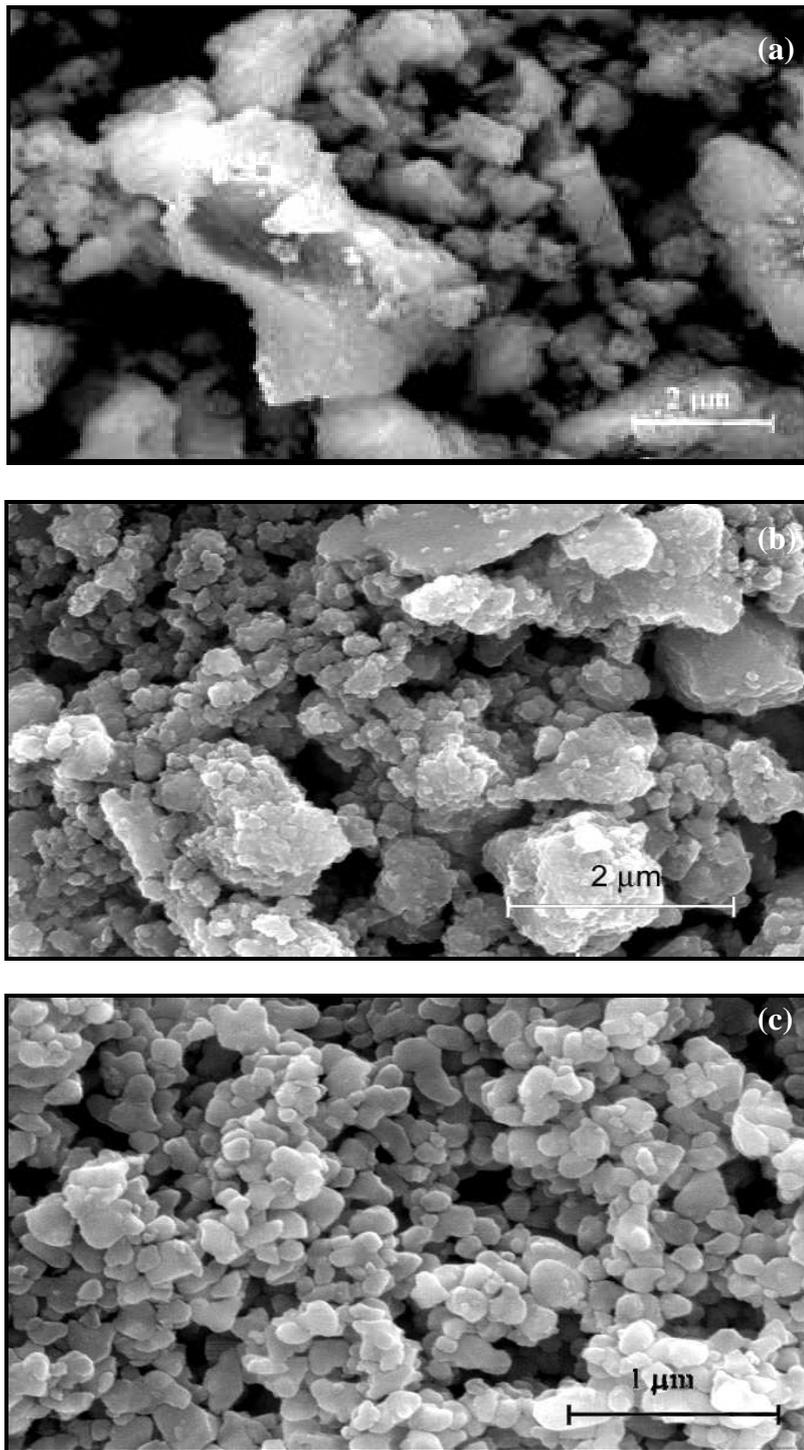


Figura 4.2. Micrografias dos pós de ZrO<sub>2</sub> obtidos por MEV: (a) antes da MAE; (b) após MAE e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e (c) após, desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e moinho de bolas por 24 horas.

As micrografias obtidas por MEV do pó moído em moinho de alta energia, Figura 4.2 (b) e (c), não mostram claramente o efeito da moagem, apesar de apresentarem um pequeno tamanho de cristalito. Observando essas partículas maiores, observa-se que as mesmas são agregados, formados por pequenas partículas.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos dos pós de alumina contendo 5% em volume de zircônia, moído em moinho de alta energia. A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios X desse pó. Conforme se observa os picos estão largos e com baixa intensidade caracterizando o baixo tamanho de cristalito. Para o cálculo do tamanho de cristalito usou-se a fórmula de Scherrer (3.3), sendo determinado o tamanho de cristalito em torno de 20nm. Dentro do poder de detecção desta técnica (DRX) não se observa o pico correspondente da zircônia devido à pequena quantidade desta fase, quando comparada com a fase da alumina e o pequeno tamanho de cristalito.

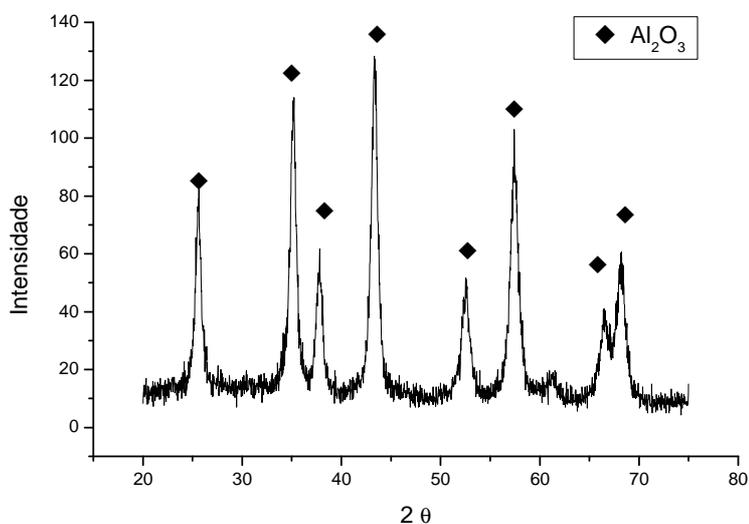


Figura 4.3. Difratograma de raios X do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  após moagem em moinho de alta energia por 6 horas.

A Figura 4.4 (a) e (b) mostra as micrografias dos pós de alumina contendo 5% em volume de zircônia obtidas por MEV: (a) após moagem de alta energia e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e (b) após,

desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e moinho de bolas por 24 horas.

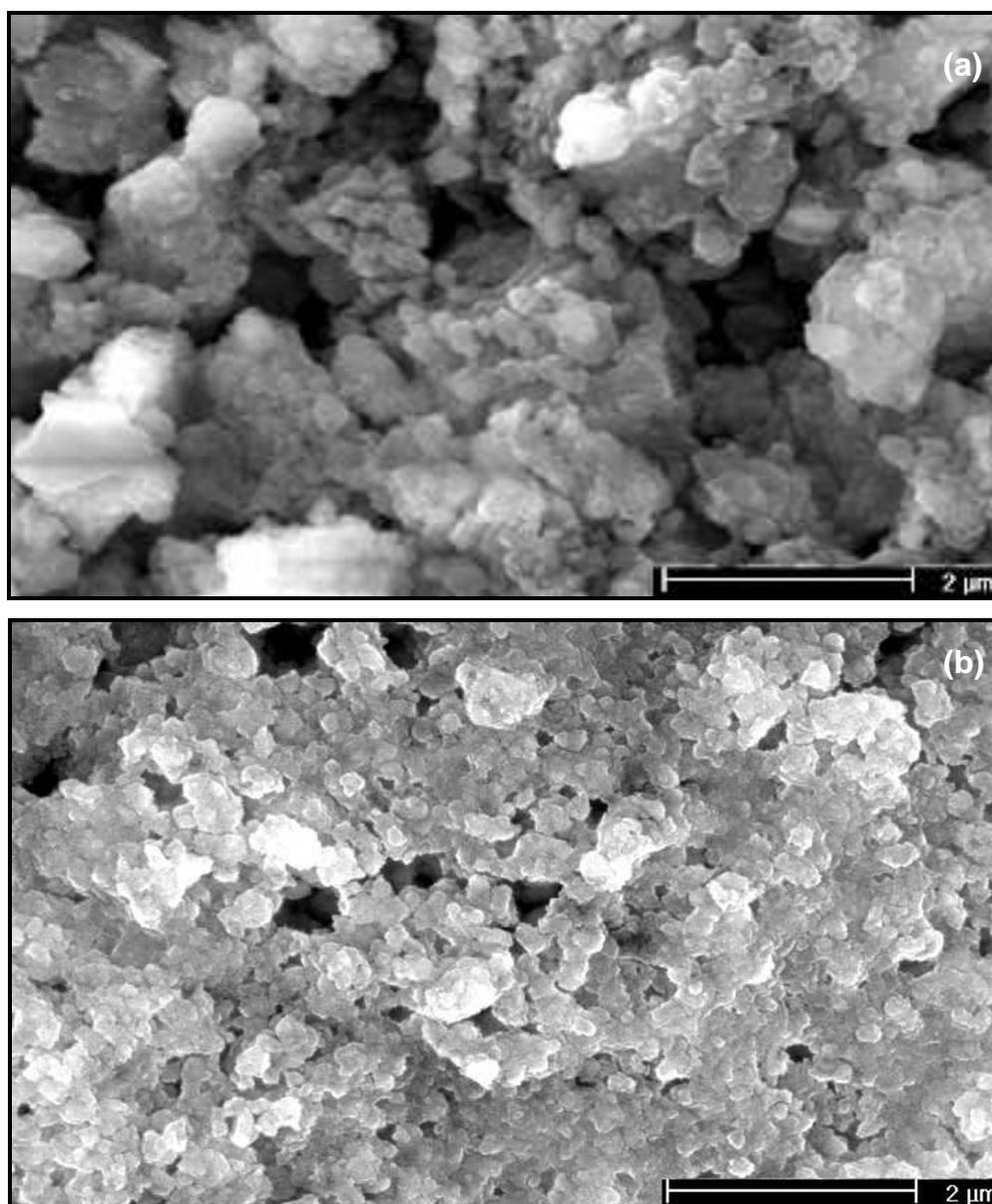


Figura 4.4. Micrografia dos pós de alumina contendo 5% em volume de zircônia obtidos por MEV: (a) após MAE e desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e (b) após, desaglomeração em moinho planetário por 1 hora e moinho de bolas por 24 horas.

Conforme se observa, o tamanho de partícula calculado por DRX não corresponde ao apresentado na micrografia, Figura 4.4. Isso se deve aos agregados formados nos pós, oriundos da moagem de alta energia e também

devido a grande área superficial desses pós-ultrafinos, existindo assim, uma grande susceptibilidade destes pós para a formação de aglomerados.

#### 4.2. Caracterização dos Corpos de Prova antes da Sinterização

A Figura 4.5 mostra a densidade a verde (%DT) dos corpos de alumina pura (composição A – 56,20%DT), alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica (composição B – 58,07% DT) e alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas (composição C – 58,54% DT).

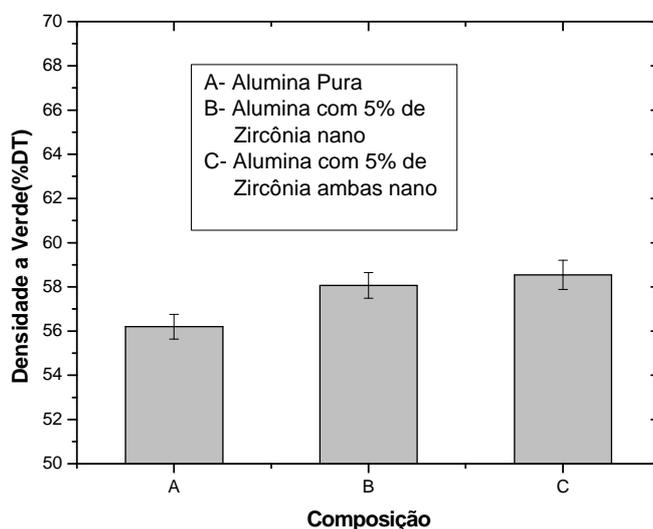


Figura 4.5. Densidade a verde em função das composições: (A) alumina pura, (B) alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

Observa-se que, com a adição de zircônia nanométrica (composição B) na matriz de alumina, ocorreu um aumento no valor da densidade, o que pode ser atribuído à presença da zircônia nanométrica ocupando parte dos vazios antes existentes na amostra de alumina pura (composição A), melhorando o empacotamento dos pós.

Nas amostras de alumina-zircônia ambas nanométricas (composição C), os valores da densidade a verde ficaram próximos aos da composição B. Esperava-se que os valores de densidade para essa composição fossem

superiores aos da composição B, baseados na mesma explicação do aumento de densidade da composição B. A formação de agregados devido a grande área superficial e ao excesso de energia livre comuns em pós nanométricos[13], dificultou a compactação dos pós.

### **4.3 - Otimização do Processo de Sinterização**

Através de ensaios de dilatometria, usando taxa de aquecimento de 10°C/min até 1550°C, foram obtidas para cada composição, as curvas de taxa de retração linear versus temperatura.

A Figura 4.6 apresenta a taxa de retração para a alumina pura (composição A), onde se observa que a 1400°C tem-se a temperatura máxima de retração. Já na Figura 4.7 que representa a taxa de retração para a alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica (composição B) a temperatura máxima de retração ocorre a 1460°C. Esse é um resultado interessante, pois confirmam resultados relatados na literatura [34] para o SiC e ZrO<sub>2</sub>. A inclusão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> em matriz de alumina leva a um aumento na temperatura de início de retração e na temperatura final de sinterização quando comparadas com alumina pura processada nas mesmas condições [14]. A Figura 4.8 apresenta a taxa de retração para a alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, onde se pode observar que a temperatura máxima de retração ocorre a 1420°C, ou seja, inferior a temperatura de 1460°C para a alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica. Esperava-se uma temperatura máxima de retração ainda menor, o motivo que pode explicar este resultado pode estar relacionado com a não eliminação adequada de possíveis aglomerados e/ou agregados, conforme relatado na literatura [6,13,29], normalmente presentes neste tipo de material.

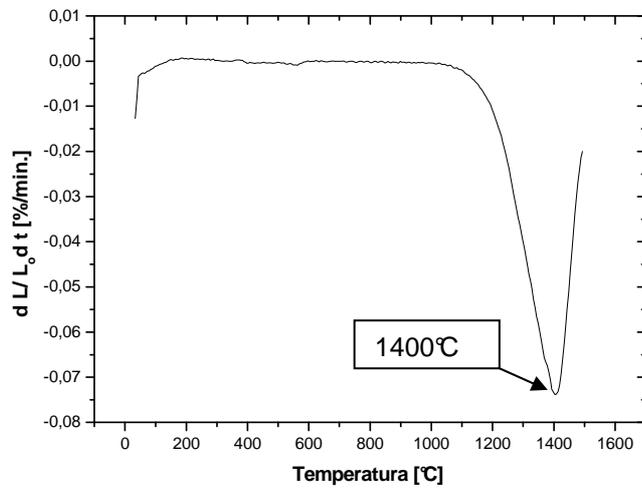


Figura 4.6. Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina pura com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.

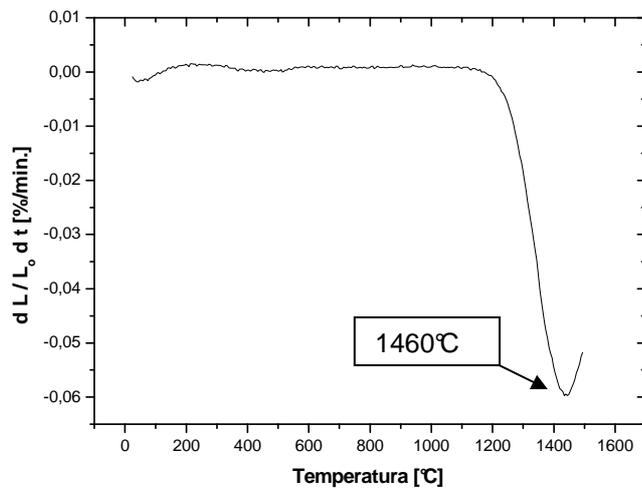


Figura 4.7. Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.

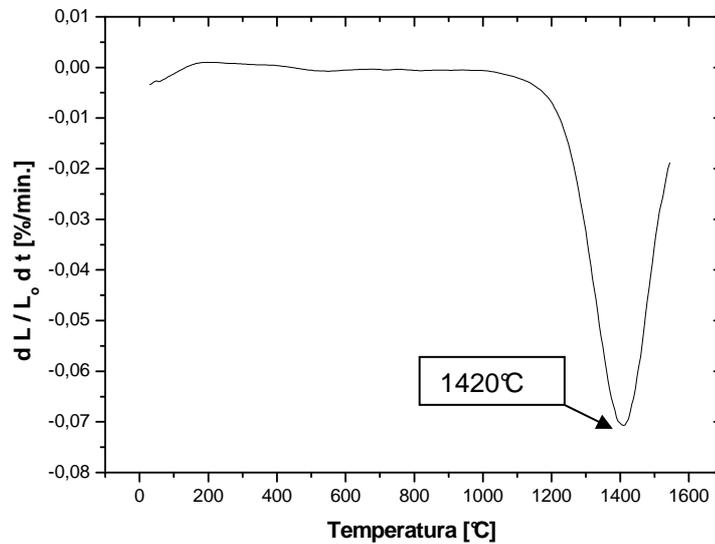


Figura 4.8. Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1580°C.

A partir dos resultados de dilatometria apresentados, corpos de prova de diferentes composições: composição A (alumina pura), composição B (alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica) e composição C (alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas) foram sinterizados, respectivamente, nas temperaturas de 1400, 1460 e 1420°C por 2 horas com patamar intermediário de 1050°C por 1 hora. Conforme mostra a Tabela 4.1, os parâmetros de sinterização foram utilizados visando uma maior densificação dos mesmos, conforme já apresentado na seção 3.6.3, sendo que os valores de densidade aparente encontrados, são apresentados na Figura 4.9.

Tabela 4.1. Parâmetros de sinterização estabelecidos para cada tipo de amostra.

|  | Taxa de aquecimento [°C/min] | Temp. 1° patamar [°C] | Tempo de permanência no 1° patamar [min] | Temp. 2° patamar [°C] | Tempo de permanência no 2° patamar [min] |
|--|------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pura (A)                                | 10                           | 1050                  | 60                                       | 1400                  | 120                                      |
| 95%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 5%ZrO <sub>2(nano)</sub> (B)     | 10                           | 1050                  | 60                                       | 1460                  | 120                                      |
| 95%Al <sub>2</sub> O <sub>3(nano)</sub> - 5%ZrO <sub>2(nano)</sub> (C) | 10                           | 1050                  | 60                                       | 1420                  | 120                                      |

#### 4.4 – Caracterização dos Nanocompósitos depois da Sinterização

A Figura 4.9 apresenta a densidade aparente obtida para cada composição: composição A 93,60%DT, composição B 95,60%DT e composição C 92,64%DT. Observa-se que o efeito das inclusões de ZrO<sub>2</sub> levaram ao aumento da densidade aparente de 93,60% DT para a alumina pura e 95,60% DT para a alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica, isto pode ser explicado pelo melhor empacotamento dos pós devido à presença de partículas nanométricas de ZrO<sub>2</sub> entre os vazios dos pós de alumina.

Como na densidade à verde, esperava-se uma maior densificação final. Esses baixos valores podem ter ocorrido devido à presença de aglomerados e/ou agregados dificultando a sinterabilidade. Uma maneira para a minimização do efeito da baixa densificação seria a utilização de pressão durante a sinterização [25].

Tanto para o cálculo da densidade relativa à verde como da densidade relativa aparente foram utilizados os valores teóricos de densidade: da alumina pura 3,98g/cm<sup>3</sup>, da zircônia 5,61g/cm<sup>3</sup> e do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5% em volume de ZrO<sub>2</sub> 4,038g/cm<sup>3</sup>.

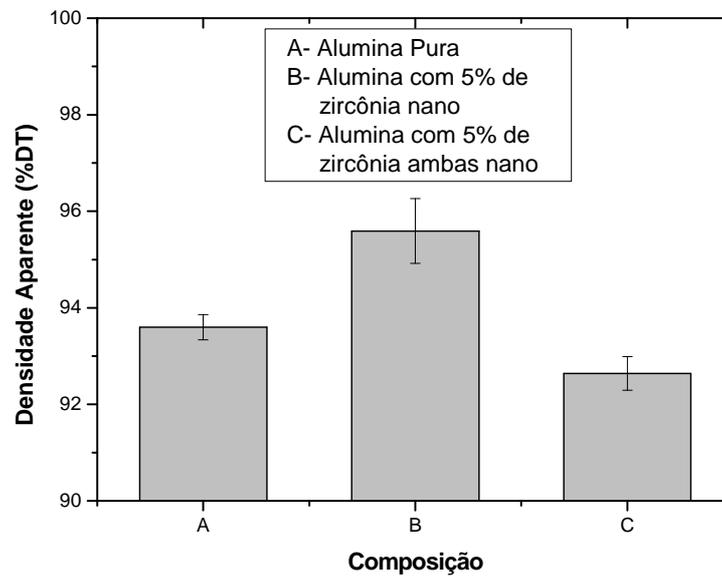


Figura 4.9. Densidade aparente em função da composição dos materiais utilizados: (A) alumina pura, (B) alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

#### 4.5 – Análise Microestrutural dos Corpos de Prova de Alumina Pura e dos Nanocompósitos de Alumina-Zircônia.

A Figura 4.10 apresenta a micrografia de superfície polida obtida por MEV, da amostra de alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica. Observa-se uma homogeneidade na distribuição das partículas de zircônia na matriz de alumina, representada pelos pontos claros na micrografia.

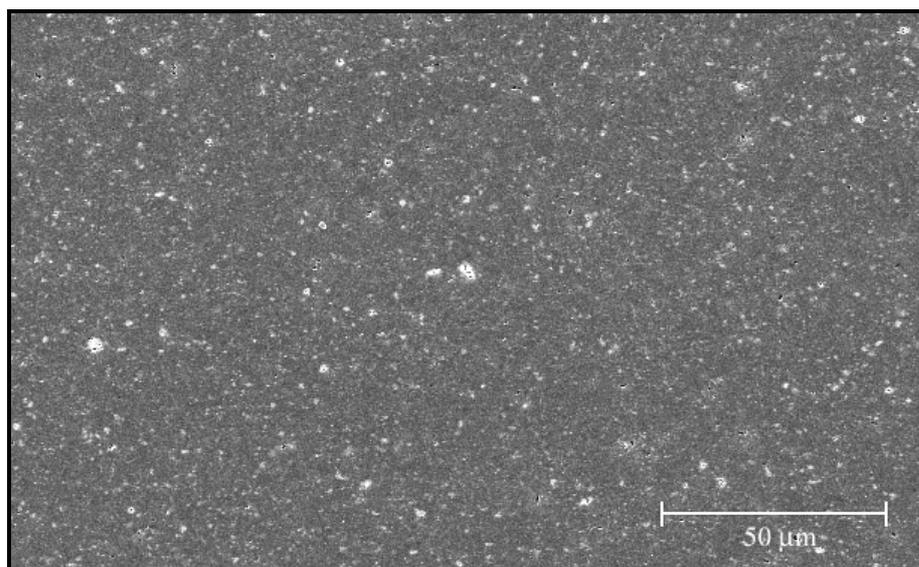


Figura 4.10. Micrografia de superfície polida da amostra de alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica.

As Figuras 4.11 (a) e (b) mostram respectivamente as micrografias de superfície polida obtida por MEV, em uma região de elevada densificação, da alumina pura e da alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica. A alumina apresenta um tamanho médio de grãos em torno de  $1,28 \mu\text{m}$ , ao adicionar 5% em volume de zircônia nanométrica na alumina, o tamanho médio dos grãos diminui para  $0,84 \mu\text{m}$ . A Figura 4.11 (b) confirma o efeito de ancoramento dos contornos de grãos de alumina pela presença de inclusões de zircônia. Observa-se que as inclusões estão localizadas nos contornos de grãos, sendo muitas delas ancoradas nos pontos tríplexes. Esse efeito já foi bem descrito na literatura [35], para o caso de inclusões de carbeto de silício. Uma diferença significativa das inclusões de SiC é que as inclusões de zircônia permanecem sempre nos contornos de grãos. Como ocorre crescimento de grãos, mesmo que controlado pela presença das inclusões e estas também aparecem com dimensões maiores que as inclusões originais, é possível que os mecanismos que controlam o efeito dessas inclusões sobre o processo de crescimento de grãos seja diferente dos observados para inclusões de carbeto de silício.

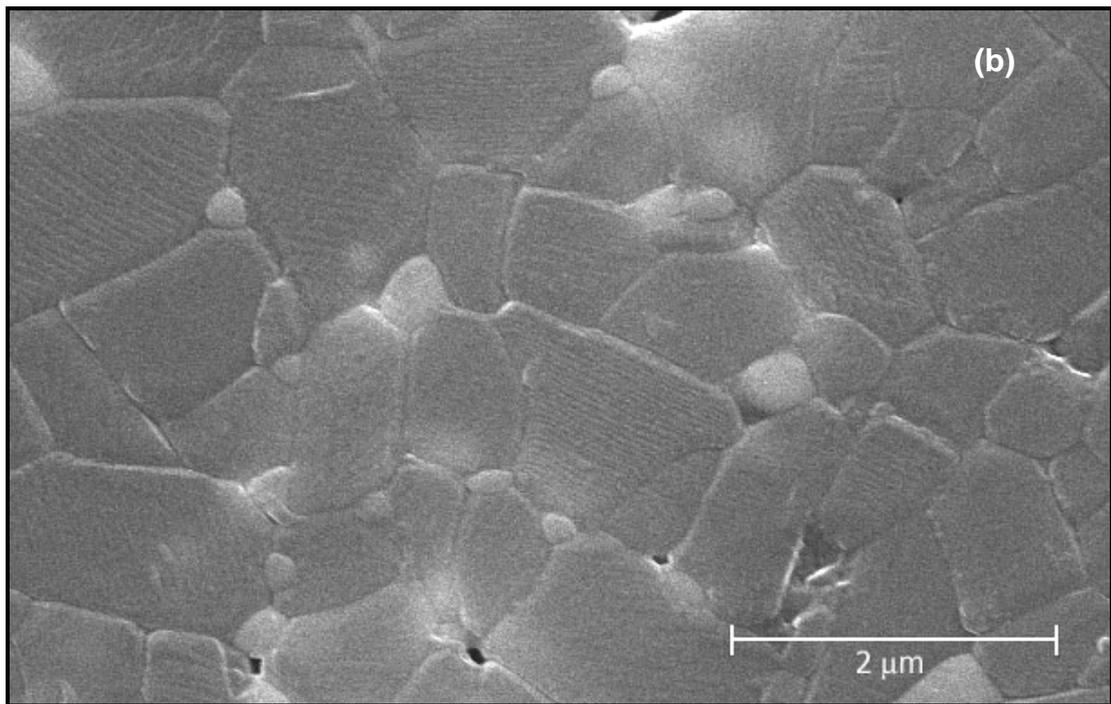
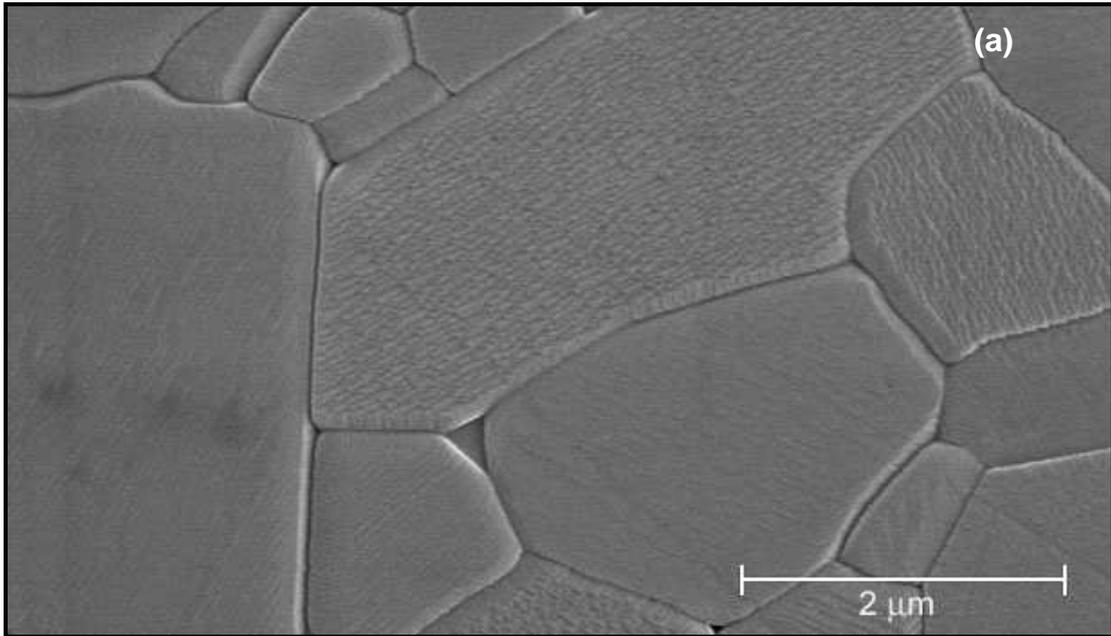


Figura 4.11 Micrografia de superfícies polidas obtidas por MEV: (a) alumina pura, (b) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica.

A Figura 4.12 mostra a micrografia de superfície polida obtido por MEV do corpo de prova de alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, onde se observa a boa homogeneidade da distribuição das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina apesar da presença indesejável de grande quantidade de defeitos, porosidades o que justifica a baixa densificação encontrada para os corpos de prova.

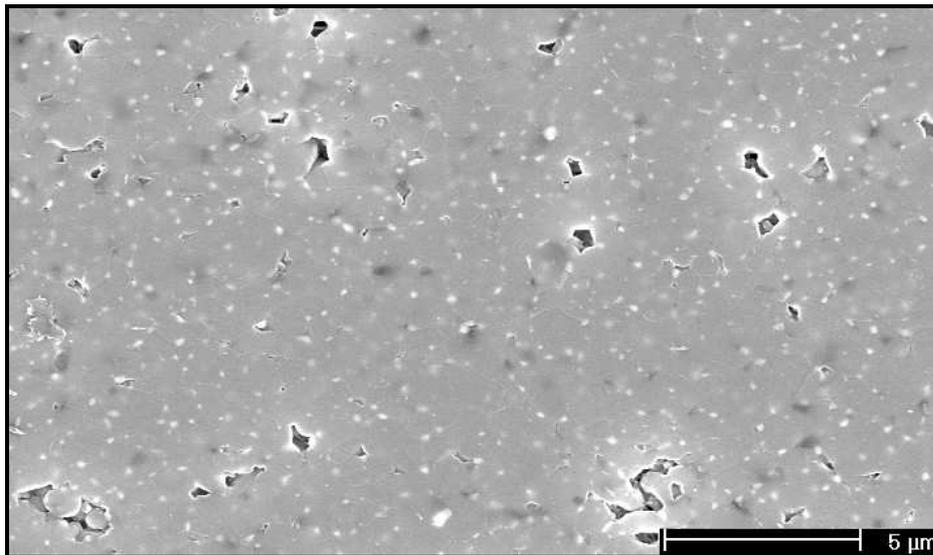


Figura 4.12. Micrografia de superfície obtida por MEV do corpo de prova de alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram respectivamente as micrografias de fratura de alumina pura (composição A), alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica (composição B) e alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas (composição C), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, sendo que a Figura 4.14 mostra as micrografias de fratura com mais detalhes (maior aumento).

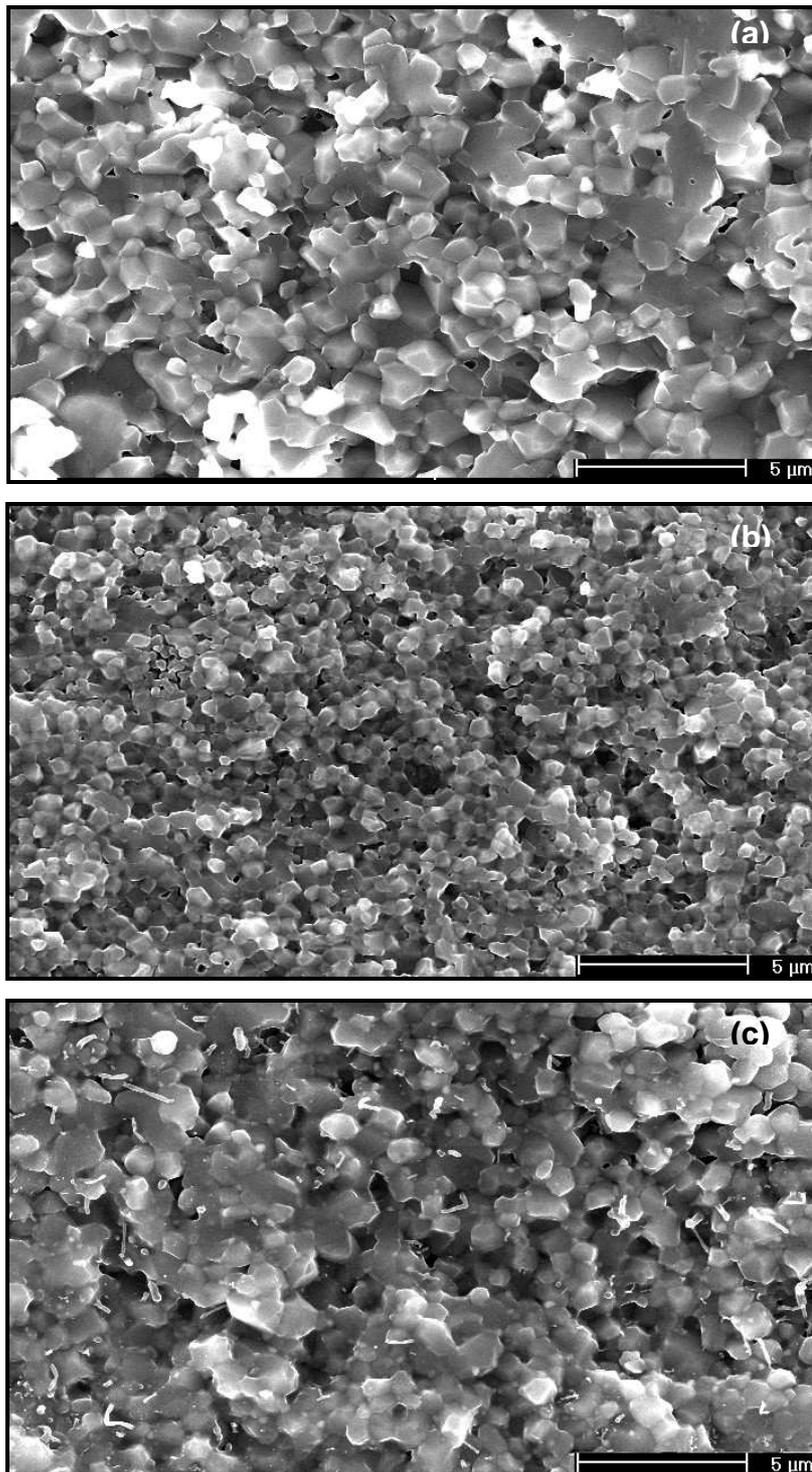


Figura 4.13. Micrografia de fratura dos corpos de prova: (a) alumina pura, (b) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (c) alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas.

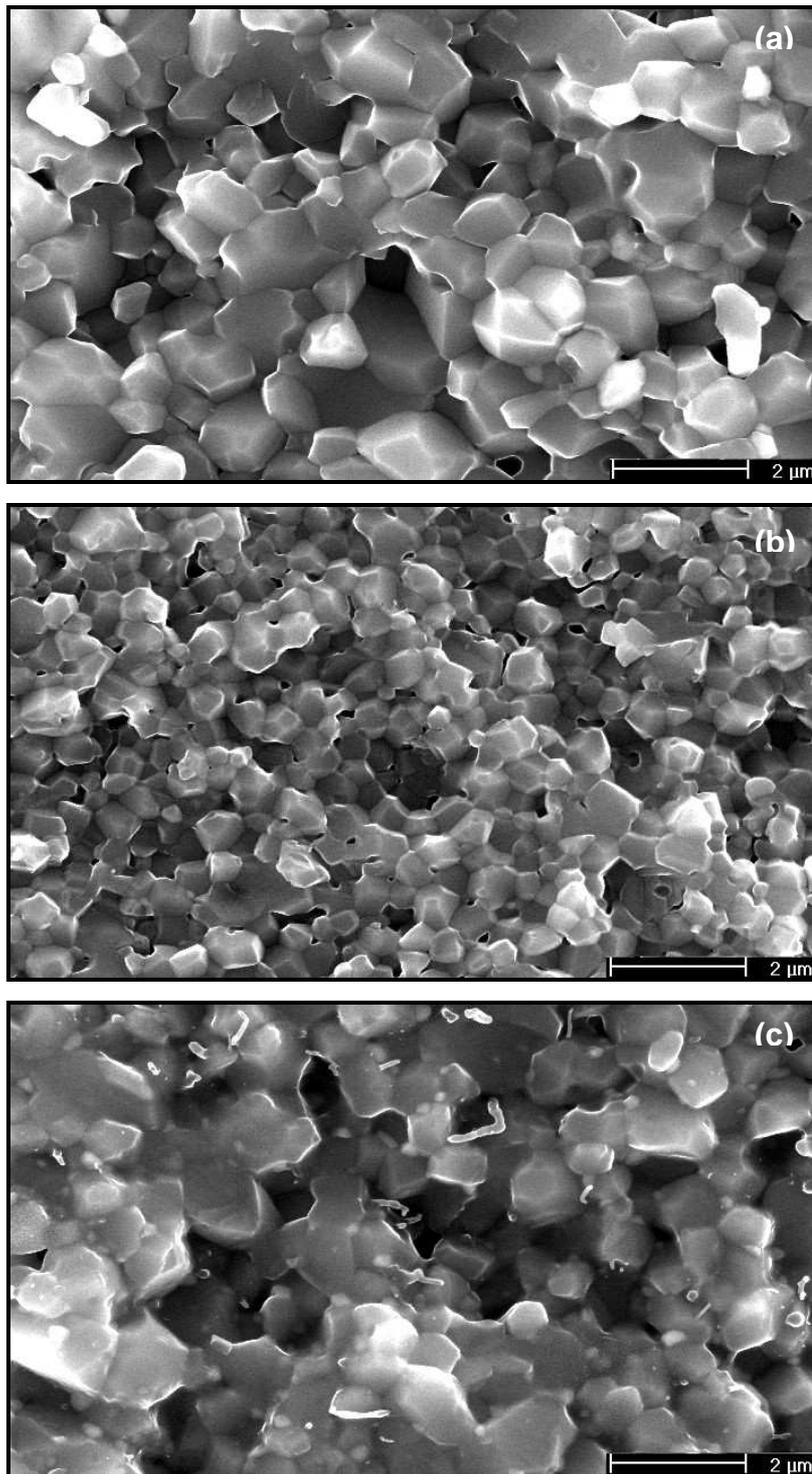


Figura 4.14. Micrografia de fratura dos corpos de prova: (a) alumina pura, (b) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (c) alumina contendo 5% em volume de zircônia ambas nanométricas (maior aumento).

As Figuras 4.13 (b) e 4.14 (b) mostram as micrografias de superfície de fratura do corpo de prova da alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica, onde se observa uma redução do tamanho de grãos desta composição quando comparada a alumina pura, Figura 4.13 (a) e 4.14 (a). Este resultado pode ser explicado pela presença de inclusões nanométricas de zircônia que inibem o crescimento de grãos da matriz de alumina, conforme mostram a literatura [32, 34, 35, 38], onde inclusões nanométricas de SiC e ZrO<sub>2</sub> inibem o crescimento de grão de matriz de alumina, porém a presença de inclusões nanométricas dificulta a sinterização da matriz de alumina como mostra a literatura [5, 14,34] para inclusões nanométricas de SiC e ZrO<sub>2</sub> e confirmada nesse trabalho através dos resultados encontrados no ensaio de dilatométrica, Figura 4.7.

As Figuras 4.13 (c) e 4.14 (c) mostram as micrografias de superfície de fratura do corpo de prova de alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, onde se verifica um crescimento indesejado dos grãos. A inibição do crescimento de grãos da alumina pela presença de duas fases (matriz e inclusões), ambas nanométricas pode não trazer o benefício do ancoramento para crescimento de grãos. Observa-se que ocorreu o crescimento de grão independente do tamanho de partículas do pó inicial. Comparando com as micrografias da alumina apresentada nas Figuras 4.13 (a) e 4.14 (a), o tamanho de grãos são similares mostrando que não ocorreu redução no tamanho, mesmo partindo de pós nanométricos.

Na Figura 4.14 (a),(b) e (c), as micrografias de fratura dos corpos de prova mostram o tipo de fratura dessas composições. A micrografia (b) e (c) dos corpos de prova obtidos a partir de pós nanométricos, apresentam fratura intragranular com destaque para a Figura (c) isto é, do nanocompósito de alumina com 5% em volume de zircônia ambas nanométricas. Já na Figura (a), microscopia de fratura dos corpos de prova de alumina pura, verifica-se a predominância da fratura intergranular.

Como relatado na literatura [58,62], a mudança do tipo de fratura de intergranular para intragranular está relacionada com a presença de tensões residuais do material provocada pela inclusão de uma segunda fase. Estas

tensões formadas durante o resfriamento provocam um aumento da energia necessária para a propagação de uma trinca através dos grãos levando ao aumento da tenacidade à fratura do material, confirmado pelos valores a serem apresentados.

#### 4.6 – Ensaio de Flexão em Três Pontos.

Na Tabela 4.2 e na Figura 4.15 são apresentados os resultados da resistência à flexão dos corpos de prova das composições A (alumina), B (alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica), e C (alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas) e suas respectivas densidades aparentes.

Tabela 4.2. Resistência à flexão e densidade aparente das composições: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% de zircônia ambas nanométricas..

| <b>Composição</b>                         | <b>Resistência à Flexão<br/>[MPa]</b> | <b>Densidade<br/>[%DT]</b> |
|---|---------------------------------------|----------------------------|
| (A) Alumina pura                          | 370 ± 46                              | 93,60 ± 0,26               |
| (B) Alumina com 5%<br>zircônia nano       | 402 ± 41                              | 95,60 ± 0,67               |
| (C) Alumina com 5%<br>zircônia ambas nano | 308 ± 28                              | 92,60 ± 0,35               |

Observando esses valores verifica-se que a resistência à flexão varia de acordo com a densidade, isto é, os corpos de prova com maior densidade, apresentam os maiores valores de resistência à flexão, conforme apontado na literatura [6,62]. Já com relação às inclusões nanométricas de zircônia fica difícil relacionar os valores mostrados, uma vez que as densidades obtidas ficaram abaixo do esperado.

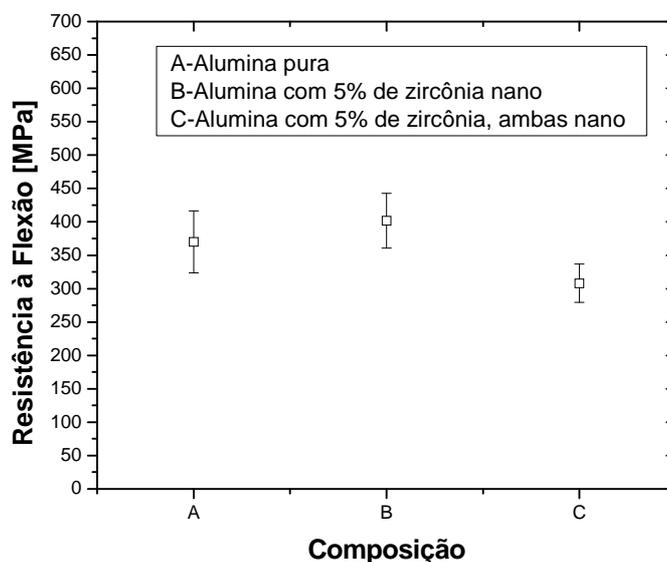


Figura 4.15. Resistência à flexão das composições: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

#### 4.7 – Ensaio de Microdureza Vickers.

Na Figura 4.16 são apresentados os resultados de microdureza Vickers da alumina pura (composição A), dos nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica (composição B) e alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas (composição C). Observa-se que os valores de microdureza das amostras dos nanocompósitos (composição B e C) são semelhantes e menores dos apresentados pelas amostras de alumina pura (composição A).

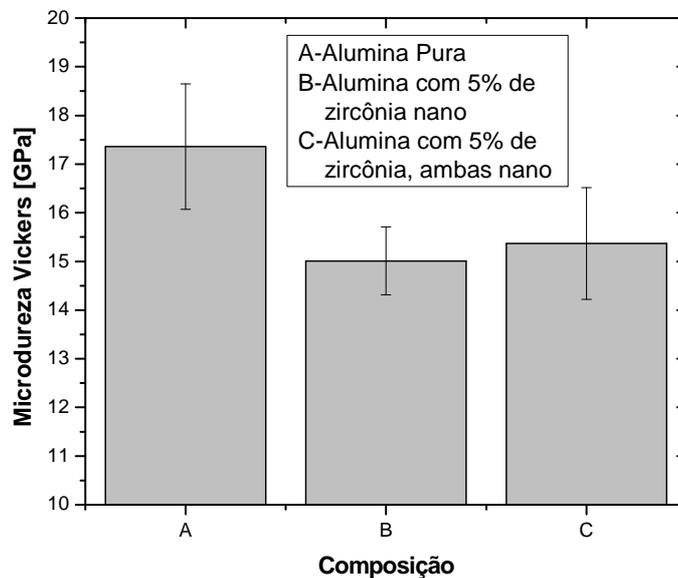


Figura 4.16. Microdureza Vickers dos corpos de prova: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% de zircônia, ambas nanométricas.

Os resultados do ensaio de microdureza obtidos para as três composições apresentaram valores abaixo das expectativas. Uma possível explicação para esses resultados está no fato de que as composições apresentaram elevado índice de porosidade, fator que exerce forte efeito sobre resultados finais de microdureza.

#### 4.8 – Ensaio de Tenacidade à Fratura.

As avaliações da tenacidade à fratura dos corpos de prova de composições diferentes foram realizadas conforme descrito no item 3.7.5. Os valores de tenacidade à fratura foram calculados pela técnica de indentação usando a equação 2.4, a partir da medida do comprimento da trinca provocada pela impressão da ponta de diamante em cada amostra como mostra a micrografia, obtida por MEV da Figura 4.17.

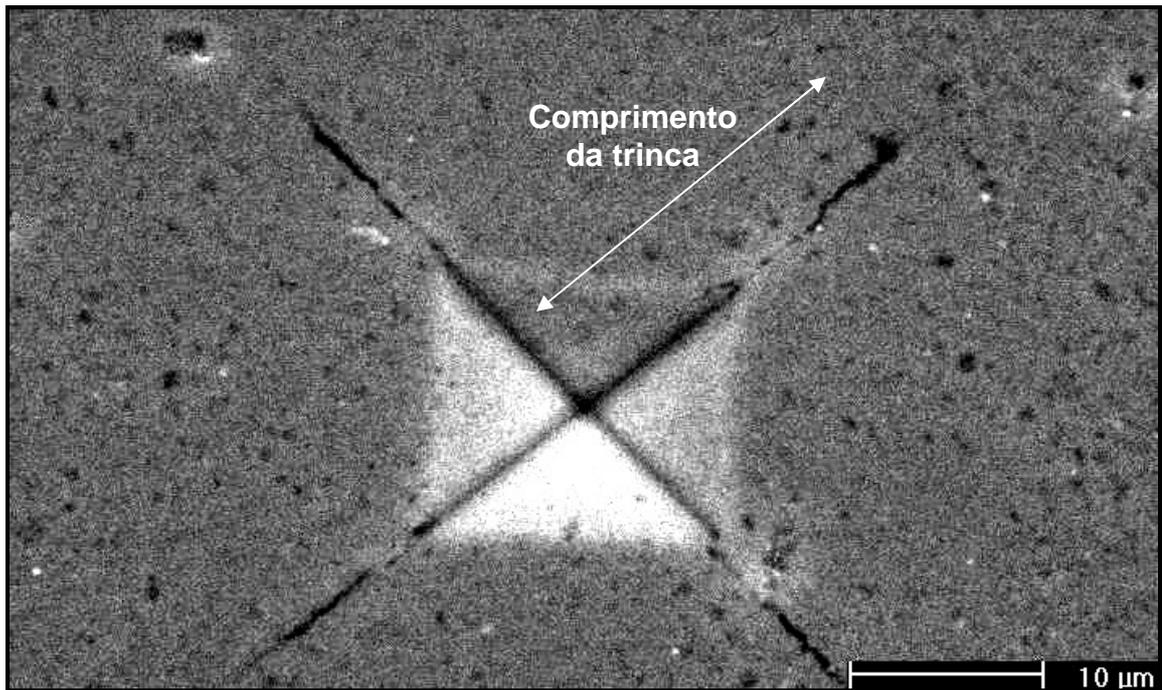


Figura 4.17. Micrografia da impressão Vickers e das trincas características do ensaio de indentação.

Os valores de tenacidade à fratura obtidos são apresentados na Figura 4.18. Como descrito no item 2.5.2, para o cálculo do valor de  $K_{1C}$  dos nanocompósitos, utilizou-se o módulo elástico da alumina. Mesmo não sendo valores reais em função do módulo elástico, observa-se um aumento da tenacidade à fratura nos nanocompósitos, composição B e C quando comparados com a alumina pura, composição A.

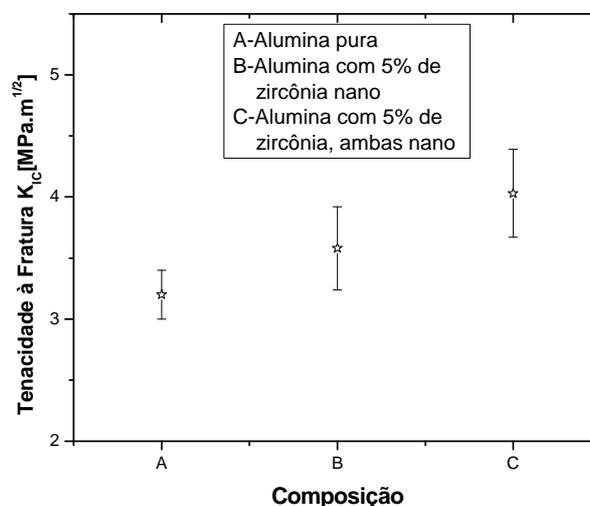


Figura 4.18. Tenacidade à fratura dos corpos de prova: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

Fazendo uma analogia com a literatura [20], dos valores de  $K_{1C}$  para o nanocompósito de alumina com 5% em volume de SiC que apresentou um módulo elástico de 435MPa, ou seja 10,7% acima do módulo elástico da alumina pura, permiti supor um possível subdimensionamento do valor do módulo elástico do nanocompósito de alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica ao se utilizar para o cálculo de  $K_{1C}$  o valor do módulo elástico da alumina pura (393MPa), além do que, o principal objetivo deste trabalho é comparar a influência das inclusões nanométrica de zircônia em uma matriz de alumina. Desta forma comparando os resultados, observa-se um ganho na tenacidade à fratura em torno de 11,8% da composição B (alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica,  $K_{1C}$  de 3,58MPa.m<sup>1/2</sup>) sobre a composição A (alumina pura,  $K_{1C}$  de 3,20MPa.m<sup>1/2</sup>). Já quando se compara a composição A com a composição C (alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas,  $K_{1C}$  de 4,03MPa.m<sup>1/2</sup>) o ganho passa a 25,9%.

Uma possível explicação para esse aumento de tenacidade, como descrito no item 2.7.1, pode estar relacionado com a tensão residual do material causada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica da

matriz e das inclusões formadas durante o resfriamento levando ao aumento da tenacidade à fratura [58,62].

#### 4.9 – Ensaio de Desgaste.

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados do ensaio de desgaste para cada composição estudada. Os corpos de prova com a composição A (alumina pura) apresentam uma taxa de desgaste de  $16,27\text{mm}^3/\text{N.m}$ , próxima ao da composição B (alumina micrométrica com 5% em volume de zircônia nanométrica) de  $23,22\text{mm}^3/\text{N.m}$ . Já com a composição C (alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas) o resultado mostrou-se bastante interessante, ou seja a taxa de desgaste foi de  $1,98\text{mm}^3/\text{N.m}$ .

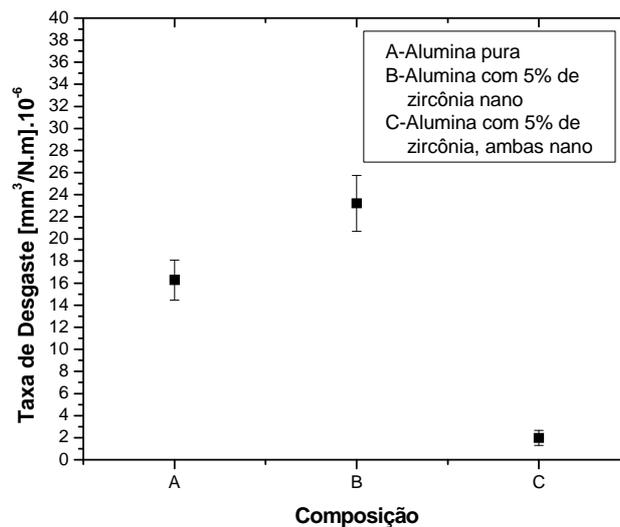


Figura 4.19. Taxa de desgaste para cada composição: (A) alumina pura, (B) alumina contendo 5% em volume de zircônia nanométrica e (C) alumina contendo 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas.

Com os resultados obtidos verifica-se um melhor comportamento com relação ao desgaste de nanocompósitos onde tanto a matriz de alumina como a inclusão de zircônia é obtida a partir de pós nanométricos.

Uma possível explicação para a diminuição da taxa de desgaste dos corpos de prova de composição C possa estar relacionada com a presença das

inclusões que dificultam o arrancamento de grãos durante as etapas de desgaste superficial, como mostra a literatura [2] e confirmada nesse trabalho para o nanocompósito onde se partiu de pós nanométricos.

## 5 - CONCLUSÕES

- A produção de pós nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  através da moagem de alta energia mostrou-se eficiente e foi comprovada pela medida do tamanho do cristalito.
- A dificuldade de processamento de pós nanométricos, como relatada na literatura, foi confirmada pela formação de agregados verificada na micrografia dos pós.
- As densidades à verde e aparente, para as três composições: alumina pura, alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica e alumina com 5% em volume de zircônia, ambas nanométricas, apresentaram valores abaixo do esperado.
- Os valores de resistência à flexão aumentaram com o aumento de densidade dos corpos de prova, ou seja,  $308\text{MPa} \pm 28$  para a alumina com 5% em volume de zircônia ambas nanométricas ( $92,6 \pm 0,35$  %DT),  $370\text{MPa} \pm 46$  para a alumina pura ( $93,6 \pm 0,26$  %DT) e  $402\text{MPa} \pm 41$  para alumina com 5% em volume de zircônia nanométrica ( $95,6 \pm 0,67$  %DT).
- Os valores de microdureza obtidos para a alumina pura e para os nanocompósitos alumina-zircônia apresentaram valores abaixo do esperado. A elevada porosidade dos corpos de prova devem ter contribuído para estes resultados.
- Os nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5%vol ZrO}_2$  apresentaram maior tenacidade à fratura quando comparados com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Os resultados do ensaio de desgaste mostraram que a taxa de desgaste é bem menor para o nanocompósito onde se partiu de pós nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

## 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Melhoria do processamento visando uma melhor densificação final tanto da alumina quanto dos nanocompósitos.
- Estudar o efeito de inclusões nanométricas de  $ZrO_2$  em uma matriz de alumina nanométrica com diferentes composições: 1%, 3%, 5%, 10% e 15% por exemplo.
- Estudo da desaglomeração dos pós nanométricos de  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$  visando uma otimização do processo.
- Melhor entendimento de ensaios de desgaste em diferentes condições: branda, de transição e severa para nanocompósitos  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  de diferentes composições.
- Estudo do efeito da sinterização sob pressão no nanocompósito  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (5% volume).

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NIIHARA, K., NAKAHIRA, A. Structural Ceramic Nanocomposites by Sintering Method Roles of Nanosize Particles. *Ceramics: Toward the 21st Century. Ceram. Soc. of Jpn.* p. 404-417, 1991.
2. BORSA, C.E., TODD, R.I., BROOK, R.J. Nanocompósitos Cerâmicos. *Cerâmica*, v. 42, n. 278, p. 837-840, 1996.
3. GLEITER, H. Materials with Ultrafine Microstructures: Retrospective and Perspectives. *Nanostructured Materials*. v. 1, n. 5, p. 01-19, 1992.
4. GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Nanostructured Materials*, v. 6, p. 03-14, 1995.
5. NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics – Ceramics Nanocomposites. *The Centennial Memorial Issue of the Ceram. Soc. of Jpn*, v. 99, n.10, p. 974-982, 1991.
6. MAYO, M.J. Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles. *Int. Mat. Rev.*, v. 41, n. 3, p. 85-115, 1996.
7. ZHANG, D. L. Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling. *Progress in Materials Science*. v. 49, p. 537-560, 2004.
8. MATTEAZZI, P., BASSET, D., MIANI, F., LE CAER, G. Mechano-synthesis of Nanophase Materials. *Structured Materials*., v. 2, p. 217-229, 1993.
9. PALLONE, E. M. J. A., TROMBINI, V., BOTTA FºW. J. and TOMASI, R. Ceramic Processing of Nanometric Powder Obtained by Reactive Milling. *Materials Science Forum*. v. 14, p. 65-70, 2002.

10. PALLONE, E. M. J. A., TROMBINI, V., BOTTA F<sup>o</sup>, W.J., TOMASI, R. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC by Reactive Milling and Production of Nanocomposites. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 143-144, p. 185-190, 2003.
11. SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
12. KERR, I. Laboratory Mills for Mechanical Alloying. *Metal Powder Rep.* v. 48, p. 36-38, 1993.
13. KITYAMA, M., PASK, J.A. Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 8, p. 2003-2011, 1996.
14. CHINELATTO, A.S.A. Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina. *Tese*, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2002.
15. TOMASI, R., RABELO, A.A., CHINELLATO, A.S.A., REIS, L., BOTTA F<sup>o</sup>, W.J. Characterization of High – Energy Milled Alumina Powders. *Cerâmica*, v. 44, n.289, p. 166-170, 1998.
16. SUMITA, S., RHINE, W.E., BOWEN, K. Effects of Organic Dispersants on the Dispersion, Packing, and Sintering of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 74, n.9, p. 2189-2196, 1991.
17. REED, J.S. Principles of Ceramics Processing. 2<sup>nd</sup> edition. New York, *Ed. John Wiley & Sons*, 1995.
18. FERKEL, H. , HELLMIG, R.J. Effect of Nanopowder Deagglomeration on the Densities of Nanocrystalline Ceramic Green Bodies and their Sintering Behaviours. *Nanostructured Materials*. v. 11, n.5, p. 617-622, 1999.

19. ALBERO, J.L.A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. *Cerâmica Industrial*. v. 5, n.5, p. 23-28, 2000.
20. ZHAO, J., STEARNS, L.C., HARMER, M.P., CHAN, H.M., MILLER.G.A. Mechanical Behaviour of Alumina-Silicon Carbide “Nanocomposites”. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n.2, p. 503-510, 1993.
21. RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and use in design. *Ed. Marcel Dekker, Inc.* 1<sup>st</sup> edition. New York, USA, 1992.
22. SHAWN, N.J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: a Review of the Models - 1 – densifications. *Pow. Met. Int.* v. 21, n.3, p. 16-21, 1989.
23. DEL PRETTE, L., CHINELATTO, A.S.A., TOMASI, R. Efeito de Patamares de Queima na Sinterização de Alumina Ultra – Fina Sob Alto Vácuo. *Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CBECIMAT*, São Pedro, SP, 2000.
24. MARCHI, J. Estudo de Sinterização de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício Utilizando-se como Aditivos óxidos de Cério e Alumínio. *Tese*, IPEN, SP, 1999.
25. GERMAN, R.M. Sintering: Theory and Practice. *Ed. John Wiley & Sons*, 1<sup>st</sup> edition. New York, 1996.
26. CHIANG, Y.M., BIRNIE III, D., KINGERY, W.D. Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering *Ed. John Wiley & Sons*, 1<sup>st</sup> edition. New York, 1997.

27. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics. Ed. John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> edition, 1976.
28. ASHBY, M.F. A First Report on Sintering Diagrams. *Acta Met.* v. 22, p. 275-289, 1973.
29. KINGERY, W.D., BERG, M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation–Condensation, and Self–Diffusion. *J. App. Phys.*, v. 26, n.10, p. 1205-1212, 1955.
30. COBLE, R.L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 41, n.2, p. 55-62, 1958.
31. COBLE, R.L. Effects of Particle – Size Distribution in Initial Stage Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 56, n.9, p. 461-466, 1973.
32. LANCE, D., VALDIVIESO, F., GOEURLOT, P. Correlation between Densification Rate and Microstructural Evolution for Pure Alpha Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 24, p. 2749-2761, 2004.
33. BROOK, R.J. Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties. *Proc. Br. Ceram. Soc.* v. 32, p. 7-24, 1982.
34. NIIHARA, K., NAKAHIRA, A., SASAKI, G., HIRABAYASHI, M. Development of Strong Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Composites. In Materials Research Society Symposium Proceedings on International Meeting on Advanced Materials. *Materials Research Society*, Japan, v. 4, p. 129-134, 1989.
35. STEARNS, L.C., ZHAO, J., HARMER, M.P. Processing and Microstructure Development in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 10, p. 473-477, 1992.

36. HAHN, H., LOGAS, J., AVERBACK, R.S. Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *J. Mater. Res.* v. 5, n.3, p. 609-614, 1990.
37. NIESZ, D.E. Processamento de Pós. *Cerâmica.* v. 29, n.166, p. 297-304, 1983.
38. TUAN, W.H., CHEN, R.Z., WANG, T.C., CHENG, C.H., KUO, P.S. Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites. *Journal of the European Ceramic Society.* v. 22, p. 2827-2833, 2002.
39. Annual Book of ASTM Standards. Advanced Ceramics. v. 15, n.1, p. 221-230, 2000.
40. QUINN, G.D., SALEM, J., BAR-ON, I., CHO, K., FOLEY, M., FANG, H. Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Room Temperature. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* v. 97, n.5, p. 579-607, 1992.
41. Annual Book of ASTM Standards. Advanced Ceramics. v. 15, n.1, p. 471-478, 2000.
42. PAGANI, C., MIRANDA, C.B., BOTTINO, M.C. Avaliação da Tenacidade à Fratura de Diferentes Sistemas Cerâmicos. *J. Appl Oral Sci.* v.11, n.1, p. 69-75, 2003.
43. DIAS, A.M.S. Análise do Ensaio de Indentação Vickers em uma Pastilha de Wc-Co. *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* Porto Alegre, RS. p. 1-12, 2004.
44. HÜBNER, H., SCHUHBAUER, H. Experimental Determination of Fracture Mechanics Stress Intensity Calibration in Four-Point Bending. *Engineering Fracture Mechanics.* v. 9, p. 403-410, 1977.

45. PARMQVIST, S. Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentation as a Measure of the Toughness of Hard Metals. *Arch Eisenhüttenwes.* v. 33, p. 629-633, 1962.
46. EYRE, T.S. An Introduction to Wear. Section 1: Wear Characteristics of Metals. *American Society for Metals.* p. 1-10, 1989.
47. WANG, Y., HSU, S.M. Wear and Wear Transition Modeling of Ceramics. *Wear.* v. 195, p. 35-46, 1995.
48. KATO, K. Tribology of Ceramics. *Wear.* v. 136, p. 113-117, 1990.
49. TUCKER JR, R.C. Wear Failures in Metal Handbook, 9<sup>o</sup> ed, ASM-International, V.11, p. 145-162, 1986.
50. EVANS, A.G., MARSHALL, D.B. Wear Mechanism in Ceramics, Fundamentals of Friction and Wear of Materials. *Wear.* p. 439, 1981.
51. XIONG, F., MANORY, R.R. The Effect of Test Parameters on Alumina Wear Under Low Contact Stress. *Wear.* v. 236, p. 240-245, 1999.
52. ANDERSSON, P., BLOMBERG, A. Alumina in Unlubricated Sliding Point, Line and Plane Contacts. *Wear.* v. 170, p. 191-198, 1993.
53. BLOMBERG, A., OLSSON, M., HOGMARK, S. Wear Mechanisms and Tribo Mapping of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC in Dry Sliding. *Wear.* v. 171. p. 77-89, 1994.
54. CHEN, H. J., RAINFORTH, W. M. AND LEE, W. E. The Wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Ceramic Nanocomposite. *Scripta Mater.* v. 42, p. 555-560, 2000.

55. ERRICO, G. E., BUGLIOSI, S., CALZAVARINI, R., CUPPINI, D. Wear of Advanced Ceramics for Tool Materials. *Wear*. v. 229, p. 267-272, 1999.
56. RODRÍGUEZ, J., MARTÍN, A., PASTOR, J. Y. AND LLORCA, J. Sliding Wear of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 82, n.8, p. 2254-2254, 1999.
57. PEREZ-UNZUETA, A. J., BEYNON, J.H. & GEE, M.G. Effects of Surrounding Atmosphere on the Wear of Interred Alumina. *Wear*. v. 146. p. 179-196, 1991.
58. ZANOTTO, E.D., MIGLIORE Jr, A.R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. *Cerâmica*. v. 37, n.247, p. 7-16, 1991.
59. BALDACIM, S.A., CAIRO, C.A.A., SILVA, C.R.M. Mechanical Properties of Ceramic Composites. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 119, p. 273-276, 2001.
60. BORSA, C.E., TODD, R.I., BROOK, R.J. Resistência Mecânica da Alumina Reforçada por Partículas Nanométricas de SiC. *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. v.1, p. 273-276, 1997.
61. LIU, G.J., QIU, H.B., TODD, R., BROOK, R.J., GUO, J.K. Processing and Mechanical Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Materials Research Bulletin*. v. 33, n.2, p. 281-288, 1998.
62. CHOI, S.M., AWAJI, H. Nanocomposites – a New Material Design Concept. *Science and Technology of Advanced Materials*. v. 6, p. 2-10, 2004.
63. KIRCHNER, H.P. Strengthening of Ceramics – Treatment, Tests and Design Applications. *Ed. Marcel Dekker*, 1<sup>st</sup> edition. New York, 1979.

64. MACKENZIE, J.K. The Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes. *Proc. Phys. Soc.*, B63, 2, 1950.
65. RYSKEWITSCH, E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 36, n.2, p. 65-68, 1953.
66. PALLONE, E.M.J.A., TOMASI, R., BOTTA F<sup>o</sup>, W.J. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiC by Reactive Milling. *Materials Science Forum*, v. 346, p. 393-398, 2000.
67. TOMASI, R., PALLONE, E.M.J.A., BOTTA F<sup>o</sup>, W.J. Reactivity in High – Energy Ball Milling Induced Self–Sustaining Reactions. *Materials Science Forum*, v. 312-314, p. 333-338, 1999.
68. NAKAJATO, A.P., PALLONE, E.M.J.A., CHINELATTO, A.S.A., BOTTA F<sup>o</sup>, W.J., TOMASI, R. Pós Nanométricos Obtidos por Moagem Reativa. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais*. p. 5260-5269, 1998.
69. JEONG, Y.K., CHOA, Y.H., NIIHARA, K. Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 81, n.6, p. 11453-11460, 1998.
70. PIERRI, J.J., MAESTRELLI, S.C., PALLONE, E.M.J.A., TOMASI, R. Dispersion of nanoparticles of ZrO<sub>2</sub> for the production of ZrO<sub>2</sub> nanocomposites in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix. *Cerâmica*, v. 51, n.317, p. 8-12, 2005.
71. PIERRI, J.J., TOMASI, R., TROMBINI, V., MAESTRELLI, S.C., PALLONE, E.M.J.A. Produção de Compósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Inclusões de ZrO<sub>2</sub> Nanométrica. *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Porto Alegre, RS. p. 1-8, 2004.

72. TROMBINI, V. Obtenção de Nanocompósitos Densos de Matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com Inclusões Nanométricas de TiC,  $\text{TiB}_2$  e NbC. Tese, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2002.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)