

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS E
NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-DIAMANTE

Autor: Makoto Yokoyama

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Itatiba – SP

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

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

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS E
NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-DIAMANTE**

Autor: Makoto Yokoyama

Orientadora: Prof^a Dr^a Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós-Graduação *Stricto 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.

Itatiba - SP
2008

620.14
Y53o

Yokoyama, Makoto.
Obtenção e caracterização de compósitos e
nanocompósitos de alumina-diamante / Makoto
Yokoyama. -- Itatiba, 2008.
63 p.

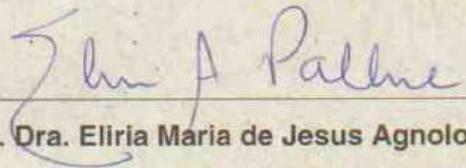
Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-
Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos
Materiais da Universidade São Francisco.

Orientação de: Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone.

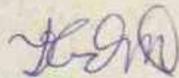
1. Pós nanométricos. 2. Alumina-diamante.
3. Compósitos. 4. Nanocompósitos. I. Pallone, Elíria Maria
de Jesus Agnolon. II. Título.

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

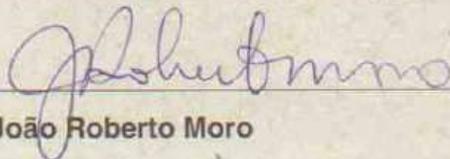
YOKOYAMA, M. "Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina - Diamante" Dissertação defendida e aprovada no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco em 28 de agosto de 2008 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
Orientadora e Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo



Prof. Dr. João Roberto Moro

PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

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

Artigos publicados em periódicos

- 1- SILVA, K. L.; BERNARDI, L. O.; YOKOYAMA, M.; TROMBINI, V.; CAIRO, C. A.; PALLONE, E. M. J. A.. Obtained of diamond nanometric powders using high energy milling for the production of alumina-diamond nanocomposites. *Materials Science Forum*, v. 591-593, p. 766-770, 2008.

Trabalhos publicados em eventos científicos

- 1- SILVA, K. L.; BERNARDI, L. O.; YOKOYAMA, M.; TROMBINI, V.; CAIRO, C. A.; PALLONE, E. M. J. A.. Obtained of diamond nanometric powders using high energy. In: *Proceedings of the Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007*, Búzios. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007. v. 1. p. 1271-1276.
- 2 - PALLONE, E. M. J. A.; YOKOYAMA, M.; BERNARDI, L. O.; SILVA, K. L. . Obtenção de compósitos de alumina –diamante. In: *VII Encontro de Pós Graduação, 2008*, São Paulo. *Anais do VII Encontro de Pós Graduação, 2008*.
- 3 - BERNARDI, L. O.; PALLONE, E. M. J. A. ; YOKOYAMA, M. ; SILVA, K.L. . Obtenção de pós nanométricos de diamante usando moagem de alta energia para a obtenção de nonocompósitos de alumina-diamante. In: *VI Encontro de Pós Graduação. 2007*. Bragança Paulista. *Anais do VII Encontro de Pós Graduação. 2007*.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, pessoa iluminada, de uma perseverança e de uma bondade ímpar, que me mostrou através de seus atos e ensinamentos que o sacrifício é ao mesmo tempo necessário, inevitável e sobretudo gratificante, pois advém de um desejo longínquo, de uma esperança atávica, profunda na alma do ser humano, que o compele a um desafio: a busca incansável pela verdade, pelo amor e pelo perdão.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus agradecimentos:

-Profa. Dra. Elíria M J A Pallone, pela orientação, incentivo, paciência e inestimável apoio.

-Kátia Letícia da Silva, pela colaboração nos trabalhos de laboratório e ajuda na formatação do texto.

-Professores e demais colaboradores da Universidade São Francisco, pela motivação, colaboração e apoio.

- Universidade São Francisco, pela valiosa oportunidade.

- Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, pela cooperação na realização dos ensaios mecânicos dos corpos de prova.

- Ana Cristina, minha mulher, pela presença e companheirismo em todos os momentos.

- Minha família, pelo incentivo e pela oportunidade da vida.

- Tadashi Yokoyama, meu irmão, pelo exemplo e por me servir de inspiração.

- Gilberto Cavalheiro, amigo e gestor, pela valiosa ajuda.

Resumo

Cada vez mais componentes cerâmicos têm sido utilizados em equipamentos industriais. Elevada dureza, alta resistência à compressão, isolamento térmico e elétrico, neutralidade química, dentre outras, são algumas das características que tornam os materiais cerâmicos atraentes para o uso na indústria. A alumina (Al_2O_3) é uma das cerâmicas mais puras dentre os pós comercialmente disponíveis. Tem baixo custo, a matéria prima básica para a sua obtenção (bauxita) é abundante na natureza e a tecnologia para a sua obtenção e caracterização é bastante conhecida. Porém seu emprego é limitado devido à sua fragilidade e baixa tenacidade. Um material com características complementares à alumina é o diamante. Ele possui a maior dureza e a maior resistência ao desgaste dentre todos os materiais conhecidos. Embora possua propriedades físicas que nenhum outro material tem, sua aplicação como material puro é inviável devido à sua escassez e ao alto custo. Visando unir as propriedades da alumina e do diamante, o objetivo desse trabalho foi obter compósitos e nanocompósitos de alumina-diamante. Para a obtenção dos nanocompósitos usou-se moagem de alta energia para a produção dos pós nanométricos de diamante que foi adicionado na matriz de alumina na proporção de 5% em peso. Para a produção dos compósitos usou-se a mesma proporção de diamante usada nos nanocompósitos. As características físicas, microestruturais, mecânica e desgaste desses compósitos, nanocompósitos e alumina foram comparadas entre si. Os resultados mostraram que os valores obtidos para as análises de compressão diametral e microdureza, para os compósitos e nanocompósitos foram inferiores aos valores encontrados para a alumina, enquanto que os valores de desgaste da alumina foram superiores aos dos compósitos e nanocompósitos mesmo apresentando valores de densidades aparentes inferiores aos da alumina.

Palavras-chaves: Pós Nanométricos, Alumina-diamante, Compósitos, Nanocompósitos

Abstract

Yokoyama, Makoto, *Obtained and Characterisation of Composites and Nonocomposites of Alumina-Diamond*, Itatiba, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2008, 63 páginas, Dissertação de Mestrado.

Ceramics have been increasingly used in industrial equipments. Raised hardness, high resistance to compression, thermal and electric isolation, chemical neutrality, amongst others, are some of the characteristics that made ceramic materials attractive for industrial use. Alumina is one of the purest ceramics amongst the commercially available powders. The cost is low, it is abundant in nature and the technology required for its production and characterisation has been thoroughly mastered. However, its use is limited due to its fragility and low tenacity. Another material with features that complement alumina is the diamond. It is the hardest and most resistant to wear amongst all known materials. Although it has physical properties that no other has, its utilisation as pure material is not viable due to its scarcity and high cost. Aiming to gather the properties of the alumina and diamond, the proposal of this paper is to obtain composites and nanocomposites of alumina-diamond. To obtain the nanocomposites, high energy milling was used to produce the nanometric powders of diamond that was added to the matrix of alumina by the proportion of 5% in weight. To produce the composites was used the same proportion of diamond used for the nanocomposites. The physical, micro structural characteristics, mechanics and wear of these nonocomposites, composites and alumina were compared among them. The results demonstrated that the values obtained for the analyses of diametrical compression and micro hardness, for the composites and nonocomposites were lower than the values found for the pure alumina, although the values of wear of the pure alumina were superior in comparison to the composites and nanocomposites even presenting values of densities lower than pure alumina.

Key word: Nanometric Powders, Alumina-diamond, Composites, Nanocomposites

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Alumina	3
2.2 Diamante	4
2.3 Compósito de matriz Cerâmica.....	5
2.4 Materiais Nanoestruturados	6
2.4,1 Classificação dos Materiais Nanoestruturados	7
2.5 Obtenção de Pós Nanométricos	9
2.5.1 Moagem de Alta Energia	10
2.6 Processamento de Pós Nanométricos.....	13
2.7 Conformação por Prensagem de Materiais Cerâmicos.....	15
2.8 Sinterização	18
2.9 Sinterização de Pós Finos.....	21
2.10 Sinterização do Diamante.....	23
2,11 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos.....	23

2.11.1 Ensaio de Compressão Diametral.....	24
2.11.2 Ensaio de Dureza.....	25
2.12 Desgaste nos Materiais Cerâmicos.....	26
2.12.1 Mecanismo de Desgaste nos Materiais Cerâmicos.....	27
2.13 Ensaaios de Desgaste.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Obtenção de pós nanométricos de diamante através de moagem de alta energia.....	31
3.2 Desaglomeração em moinho planetário dos pós nanométricos de diamante.....	33
3.3 Eliminação do ferro dos pós nanométricos.....	34
3.4 Caracterização dos pós de diamante nanométrico.....	34
3.4.1 Difração de raio x.....	34
3.4.1.1 Medida do tamanho de cristalito.....	35
3.4.2 Caracterização microestrutural usando microscopia eletrônica de varredura.....	36
3.4.3 Caracterização microestrutural usando microscopia eletrônica de transmissão.....	36
3.5 Preparação da mistura dos pós.....	37
3.5.1 Preparação dos pós de alumina.....	37
3.5.2 Obtenção de pós de alumina com partículas nanométricas de diamante.....	37
3.5.3 Obtenção de pós de alumina com partículas micrométricas de diamante.....	38
3.6 Conformação dos corpos de prova.....	38
3.7 Caracterização dos corpos de prova a verde.....	39
3.8 Eliminação de Orgânicos.....	40

3.9 Sinterização.....	41
3.9.1 Sinterização sem Pressão.....	41
3.9.2 Sinterização com pressão.....	41
3.10 Caracterização dos corpos de prova após sinterização.....	42
3.10.1 Densidade aparente.....	42
3.10.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras.....	42
3.11 Caracterização mecânica dos corpos de prova.....	43
3.11.1 Microdureza Vickers.....	43
3.11.2 Ensaio de desgaste.....	43
3.11.3 Ensaio de compressão diametral.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Caracterização dos Pós de Diamante.....	45
4.2 Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados sem Pressão.....	46
4.3 Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados com Pressão.....	50
4.4 Caracterização Mecânica.....	51
4.4.1 Ensaio de Microdureza Vickers.....	51
4.4.2 Ensaio de Compressão Diametral.....	51
4.5 Ensaio de Desgaste.....	53
4.6 Caracterização Microestrutural.....	54
5. CONCLUSÕES.....	57
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
------------------------------------	----

Lista de Figuras

Figura 2.1: Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma dimensional.....	8
Figura 2.2: Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões.....	9
Figura 2.3: Exemplo do efeito da presença e do tamanho dos aglomerados na densidade relativa durante a sinterização do TiO_2	13
Figura 2.4: Pós aglomerados e pós agregados.....	14
Figura 2.5: Prensagem uniaxial de simples ação e dupla ação.....	16
Figura 2.6: Representação dos gradientes de densidade nos corpos conformados por prensagem.....	16
Figura 2.7: Representação da prensagem isostática.....	17
Figura 2.8: Processos envolvidos na sinterização.....	19
Figura 2.9: Compacto a verde e formação de contorno de grãos no estágio inicial da sinterização.....	20
Figura 2.10: Estrutura de poros na forma de canais cilíndricos, localizados nas junções entre três grãos.....	21
Figura 2.11: Dispositivo de ensaio de tração diametral.....	24
Figura 2.12: Tipos de trincas provocadas por atrito.....	27
Figura 2.13: Influência do carregamento e da velocidade na taxa de desgaste e os regimes de severidade de contato em deslizamento a seco para alumina.....	28
Figura 2.14: Desgaste severo em mancal de alumina.....	29

Figura 2.15: Representação tridimensional do desgaste da alumina em função da carga e da velocidade de deslizamento.....	30
Figura 3.1: Diagrama representativo das etapas do trabalho.....	32
Figura 3.2: Moinho de alta energia tipo SPEX (a) e frasco e bolas de aço (b).....	33
Figura 3.3: Corpos de prova na forma de pinos para realização dos ensaios de desgaste.....	40
Figura 4.1: Difratoograma de raio X do diamante moído em moinho de alta energia.....	46
Figura 4.2: Micrografia obtida por MEV do pó de diamante: como recebido(a); moído em moinho de alta energia por 6 horas(b) e após desaglomeração em moinho planetário por 1 hora(c).....	47
Figura 4.3: Micrografia obtida por MET do pó de diamante moído por 6 horas.....	48
Figura 4.4: Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina sem inclusões com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.....	49
Figura 4.5: Difratoograma de raios X do nanocompósito de alumina-diamante sinterizado com pressão.....	51
Figura 4.6: Microdureza Vickers das amostras	52
Figura 4.7: Compressão Diametral das amostras.....	52
Figura 4.8: Taxa de Desgaste das amostras.....	53
Figura 4.9: Micrografia obtida por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova.....	55
Figura 4.10: Micrografia obtida por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova – aumento maior.....	56

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades físicas da alumina.....	3
Tabela 2.2: Propriedades físicas do diamante.....	4
Tabela 2.3: Capacidades de diferentes tipos de moinho de alta energia.....	12
Tabela 4.1: Densidade a verde da alumina, alumina com 5% em peso de diamante micrométrico e alumina com 5% em peso de diamante nanométrico.....	48
Tabela 4.2: Densidade aparente de alumina, alumina com 5% em peso de diamante micrométrico e alumina com 5% em peso de diamante nanométrico.....	49
Tabela 4.3: Densidade aparente de alumina com 5% em peso de diamante micrométrico e alumina com 5% em peso de diamante nanométrico.....	50

Nomenclatura

Siglas

ASTM – American Society for Testing and Materials

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Símbolos

MA	Mechanical Alloying
MAE	Moagem de Alta Energia
PABA	Ácido 4-aminobenzóico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
DRX	Difração de Raio X
HIP	Prensagem isostática a quente
TD	Tensão de ruptura a tração Diametral
HB	Dureza Brinell [kgf/mm^2]
HV	Dureza Vickers [kgf/mm^2]
DT	Densidade Teórica
DA	Densidade Aparente
Ms	Massa da amostra seca
Mu	Massa da amostra úmida
Mi	Massa da amostra imersa em água
μm	Micron
rpm	Rotações por minuto
λ	Comprimento de onda
ρ	densidade [g/cm^3]

Al_2O_3	Óxido de alumínio (alumina)
NaOH	Hidróxido de sódio
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
CO_2	Dióxido de carbono
nm	Nanometro
SiC	Carbeto de silício
TiC	Carbeto de titânio
Si_3N_4	Nitreto de silício
TiO_2	Óxido de titânio
TiCl_4	Tetracloroeto de titânio
O_2	Oxigênio
H_2O	Água
MoSi_2	Dissiliceto de molibdênio
Mo	Molibdênio
Si	Silício
Y_2O_3	Óxido de ítrio
ZrO_2	Óxido de zirconio
Hg	Mercúrio

1 Introdução

O desenvolvimento e a evolução das sociedades humanas estão diretamente ligados à habilidade de seus membros em produzir e manusear materiais para atender às suas necessidades.

Os primeiros seres humanos tinham acesso a um número limitado de materiais. Normalmente esses materiais eram utilizados na forma em que eram encontrados na natureza.

Com o tempo o homem desenvolveu novas técnicas para produzir novos materiais com propriedades superiores àqueles de que dispunha na natureza.

Somente em épocas mais recentes os pesquisadores conseguiram entender as relações existentes entre a estrutura do material e suas propriedades. Em função deste conhecimento adquirido podemos desfrutar nos dias de hoje de tecnologias que jamais poderíamos imaginar em tempos não muito remotos.

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais precedem o surgimento de novas tecnologias. Como exemplo tem-se os avanços na medicina tais como o ultrassom, aparelhos para tomografia, implantes ósseos; na indústria eletrônica com os semi-condutores; nas telecomunicações com as fibras ópticas; ou na indústria automobilística com o emprego de materiais mais leves e mais resistentes.

Os materiais, enquanto substâncias com propriedades que os tornam úteis para o uso em máquinas, estruturas, dispositivos e produtos, podem ser classificados em quatro categorias: os materiais metálicos, os materiais poliméricos, os materiais cerâmicos e os materiais compósitos. As três primeiras categorias são identificadas pelas diferentes ligações químicas predominantes em cada uma delas, responsável por marcantes diferenças em suas propriedades físicas e químicas, bem como pelos diferentes processos de fabricação utilizados. Os compósitos se caracterizam por combinar, ao nível microestrutural, diferentes materiais de uma ou mais das outras categorias, combinando também suas propriedades.

Cada vez mais componentes cerâmicos tem sido introduzidos em equipamentos industriais. Elevada dureza, alta resistência à compressão, isolamento térmico e elétrico,

neutralidade química, dentre outras são algumas das características que tornam os materiais cerâmicos atraentes para o uso na indústria.

A alumina (Al_2O_3) é uma das cerâmicas mais puras dentre os pós comercialmente disponíveis. Tem um custo baixo, a matéria prima básica para a sua obtenção é abundante na natureza e a tecnologia para a sua obtenção e caracterização é bastante conhecida. Porém seu emprego é limitado devido à sua fragilidade e baixa tenacidade.

Um material com características complementares à alumina é o diamante. Ele possui a maior dureza e a maior resistência ao desgaste dentre todos os materiais conhecidos. Embora possua propriedades físicas que nenhum outro material tem, sua aplicação como material puro é inviável, devido à sua escassez e ao alto custo.

No final dos anos 80, estudos realizados no Japão sobre inclusões nanométricas em uma matriz cerâmica criaram uma grande expectativa devido aos excelentes resultados alcançados nas propriedades de resistência à flexão e tenacidade à fratura. As principais vantagens dos materiais nanoestruturados são a possibilidade de sinterização a temperaturas mais baixas e com maior eficiência, e também por serem materiais mais homogêneos, o que garante uma estrutura cristalina mais estável.

Desta forma, os objetivos propostos neste estudo foram o de verificar de forma experimental a obtenção de pós nanométricos de diamante para utilizá-los na produção de nanocompósitos de alumina-diamante. Paralelamente a isso foram produzidos compósitos de alumina-diamante micrométrico e também corpos de prova de alumina pura. Os três produtos foram comparados entre si.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Alumina

Dentre os pós cerâmicos comercialmente disponíveis e que possuem partículas com tamanho submicrométrico, a alumina pode ser considerada uma das cerâmicas quimicamente mais puras [1].

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina. É o principal componente da bauxita, minério de alumínio. Industrialmente, a bauxita é purificada em óxido de alumínio através do processo de Bayer. Esse processo consiste no aquecimento da bauxita com NaOH a 1200°C , remoção dos aluminatos formados com água, precipitação $\text{Al}(\text{OH})_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado é filtrado, seco e limpo [2].

A alumina possui alta refratariedade, alta dureza, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, alta resistência ao ataque químico, alta resistência mecânica a altas e baixas temperaturas e alta rigidez dielétrica. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades da alumina.

Tabela 2.1 Propriedades físicas da alumina micrométrica [2]

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	2030°C
Pressão de Vapor	2158°C
Ponto de Ebulição	2977°C
Massa Específica	$3,9\text{g/cm}^3$
Tensão de fratura*	350 MPa
Modulo de elasticidade*	370 GPa
Dureza knoop*	2100 Knoop

(*alumina contendo 5% porosidade)

2.2 Diamante

O diamante é um material muito especial, principalmente por possuir propriedades físicas muito superiores às de qualquer outro material conhecido [3]. Embora possua propriedades físicas excepcionais, seu emprego sempre foi limitado devido à sua escassez e alto custo.

Em função das ligações químicas muito fortes, a estrutura do diamante o leva a ter propriedades mecânicas muito especiais. Algumas de suas propriedades, como dureza, condutividade térmica e módulo de elasticidade são os maiores dentre todos os materiais conhecidos [4]. Algumas das propriedades do diamante podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Propriedades físicas do diamante [5].

Propriedade	Valor
Dureza mecânica e resistência à abrasão	90 GPa
Módulo de elasticidade	1,2 GPa
Compressibilidade	$8,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
Condutibilidade térmica à temperatura ambiente	$2 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Velocidade de propagação do som	$17,5 \text{ km s}^{-1}$
Coefficiente de dilatação térmica à temperatura ambiente	$1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Transparência ótica numa faixa de frequência muito grande	
Resistividade elétrica à temperatura ambiente	$1,0 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ m}$
Inerte à maioria dos reagentes químicos	
Apresenta compatibilidade biológica	

2.3 Compósito de matriz cerâmica

Os compósitos cerâmicos são materiais constituídos de duas ou mais fases cerâmicas distintas, combinadas numa escala microestrutural. Os compósitos cerâmicos com inclusões densas apresentam vantagens significativas de propriedades mecânicas quando comparados com os materiais de uma única fase. A idéia de usar materiais particulados ou fibrosos para reforçar uma matriz cerâmica não é recente, já usavam-se fibras naturais como grama e pelos de animais para aumentar a resistência de potes de cerâmicos antes da queima [6]. O grande interesse atual nos compósitos cerâmicos surge do potencial desses na indústria aeroespacial, de motores cerâmicos e em insertos para ferramentas de corte, aplicações essas onde o componente é exposto a altas temperaturas [7, 8].

O potencial da adição de uma segunda fase para melhorar a qualidade desses materiais tem em sua oposição, a dificuldade de obtenção de microestruturas livres de poros e de controle microestrutural para que os mesmos possam ser aplicados comercialmente. A adição de uma segunda fase na matriz, muitas vezes prejudica a etapa de sinterização, uma vez que a taxa de sinterização de compósitos de matriz cerâmica com inclusões densas, pode reduzir significativamente com relação à cerâmica de matriz sem inclusão. Esse efeito muitas vezes torna a sinterização convencional inviável para a obtenção de compósitos cerâmicos densos [8, 9].

Como alternativa para a obtenção de compósitos densos surgiram processos alternativos de sinterização, dentre estes podemos citar: prensagem a quente, prensagem isostática a quente ou sinterização sem pressão em temperaturas elevadas seguida de prensagem isostática a quente (HIP), entre outros. Apesar dos excelentes resultados obtidos por estas técnicas, existem algumas limitações, tais como: formato das peças, custo muito elevado, quantidade desses compósitos (causada pelos longos ciclos de aquecimento e resfriamento) [9].

Existem diversos estudos que visam a superação dessas limitações, dentre as várias possibilidades estudadas para superar os problemas de sinterização, reduzir os custos de fabricação e melhorar as propriedades do material e, conseqüentemente, aumentar sua aplicabilidade, está a utilização de aditivos de sinterização e os materiais nanoestruturados.

2.4 Materiais nanoestruturados

O controle do tamanho dos elementos microestruturais que compõem um determinado material é um dos fatores mais importantes na definição de suas propriedades finais. O desenvolvimento de novos materiais ou o estudo de novas microestruturas sempre considera este fator como primordial. Novos materiais com tamanhos de grãos cada vez menores estão sendo desenvolvidos, e os materiais nanoestruturados são a última geração deste desenvolvimento [10].

Os materiais nanoestruturados são definidos como sistemas que contém pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (dimensões menores de 150 nm), que possa ser responsável por características peculiares em suas propriedades. Dentre esses materiais estão os nanocompósitos de matriz cerâmica que consistem da adição de partículas nanométricas de uma segunda fase, formando sistemas do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, etc. [11, 12, 13].

Os materiais nanoestruturados são também conhecidos como materiais nanofásicos, sólidos cristalinos com tamanho nanométrico ou somente materiais nanocristalinos. Estes diferem dos materiais convencionais pelas suas dimensões estruturais e na maioria das vezes possuem melhores propriedades quando comparados nas mesmas condições que os materiais convencionais [14].

Geralmente estes materiais exibem alta resistência e dureza, melhor ductilidade e tenacidade, melhor resistência ao desgaste, redução no módulo de elasticidade, menor poder de condução térmica, se comparado aos materiais com tamanho de grãos micrométricos.

Resultados publicados nos últimos anos indicam que a dispersão de nanopartículas na matriz cerâmica leva a um aumento significativo nas propriedades mecânicas [15,16] . Nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de SiC apresentam aumento que podem chegar a até 300% da resistência à flexão e 40% na tenacidade à fratura [17]. Embora hajam discrepâncias quanto aos valores do aumento dessas propriedades, trabalhos recentes mostraram que a resistência ao desgaste dos nanocompósitos é até duas ordens de grandeza superior aos materiais convencionais.

2.4.1 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 [18]. Na Figura 2.1 é apresentada essa classificação, a qual foi utilizada por Gleiter [18], 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);
- 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.

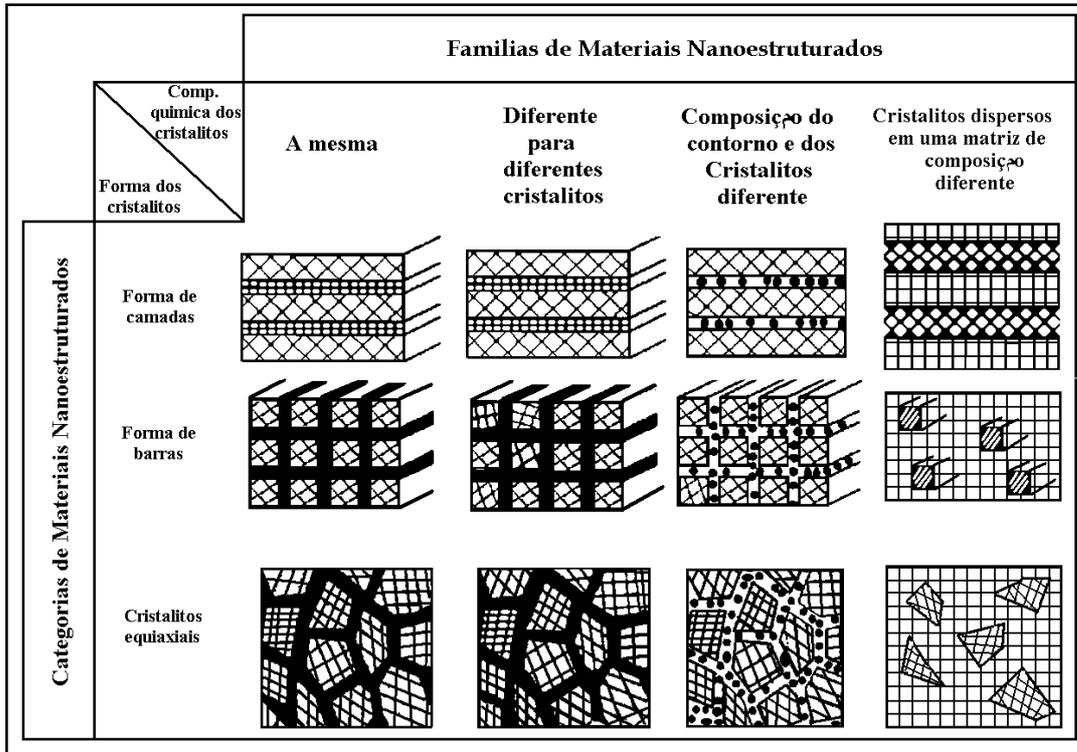


Figura 2.1 Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma dimensional [18].

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 [17].

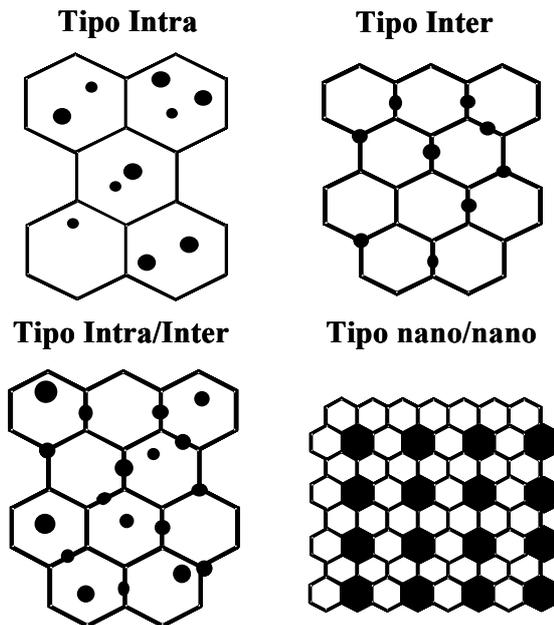


Figura 2.2 Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [18].

2.5 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 [19]:

- Síntese química: obtenção de pós ultra finos com reações simples através da manipulação da cinética da reação favorecendo a nucleação de partículas ao invés de crescimento de grãos. Ex: produção de TiO_2 através da reação gasosa entre TiCl_4 e O_2 e/ou através da reação de TiCl_4 e H_2O líquido, utilizada pela indústria de pigmentação [19].
- 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 de evaporação do alumínio em ambiente antioxidante [19].

- Síntese mecânica: a moagem de alta energia é utilizada para a obtenção de pós ultra finos a partir de pós mais grosseiros. Pós ultrafinos são obtidos através de moagem de precursores, os quais são repetitivamente fraturados e reunidos para criar uma estrutura fina [20]. Ex: obtenção de MoSi_2 nanocristalino a partir de Mo e Si [19].

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.

2.5.1 Moagem de alta energia

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 (*moagem de alta energia*). Esta é basicamente uma moagem mecânica convencional, mas de alta energia. 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 [7, 15, 21].

Os parâmetros que influenciam na moagem de alta energia com relação à quantidade e qualidade do pó obtido são [16]:

- tipos de moinho: existem diferentes tipos de moinhos utilizados para moagem de alta energia. Esses moinhos diferem principalmente na sua capacidade e velocidade de operação. A Tabela 2.3 apresenta a capacidade típica de alguns moinhos de alta energia;
- tempo de moagem: o tempo de moagem depende principalmente do tipo de moinho utilizado e da relação bola:material. Como regra geral, pode ser estimado que um processo de moagem, que leva poucos minutos num moinho giratório (SPEX), levará horas num moinho atritor [16]. É importante ressaltar que, quanto maior o tempo de moagem, maior a contaminação do material. Dessa forma, é desejável que o tempo de moagem seja otimizado, não necessitando maior tempo que o necessário para alcançar a condição ideal de moagem [22];
- poder de moagem: é a relação entre a massa das esferas e a massa do material processado. A quantidade de energia por unidade de tempo envolvida no processo é diretamente proporcional ao poder de moagem. O poder de moagem tem efeito direto sobre o tempo de moagem, quanto maior a relação bola:material, maior o número de colisões por unidade de tempo e, conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas do pó, diminuindo assim, o tempo necessário para a moagem [16];
- meios de moagem: o material das esferas e do frasco de moagem determina a sua resistência ao desgaste e, portanto, a quantidade e tipo de contaminação química do material. A densidade dos meios de moagem também deve ser alta o suficiente para gerar a força de impacto necessária para a moagem do pó;
- diâmetro das esferas: o tamanho dos meios de moagem também tem influência na eficiência da moagem, pois a quantidade de energia transferida das esferas para o material a ser moído dentro do frasco depende diretamente da massa das esferas utilizadas;
- atmosfera: o maior efeito da atmosfera de moagem é a contaminação do pó. A atmosfera dentro do moinho pode reagir com o material de maneira que, mesmo pequenos teores de oxigênio ou nitrogênio podem resultar na produção de óxidos ou nitretos afetando o processo de moagem;

- volume da mistura (material + esferas): o volume ocupado pelas esferas de moagem e pelo material altera o espaço livre para o movimento no interior do moinho, afetando sua eficiência. Uma vez que a moagem das partículas ocorre devido às forças destas com as esferas de moagem, é necessário que haja espaço suficiente para que as bolas e o material se movimentem livremente dentro do frasco de moagem. Se a quantidade de bolas e de pó é muito grande, não há espaço suficiente para as bolas se movimentarem, fazendo com que a energia de impacto seja menor. Por outro lado, se a quantidade de bolas e de pó é muito pequena, a taxa de produção se torna muito pequena também. Geralmente a melhor condição é conseguida preenchendo-se o moinho com 50% de seu volume total [16].

Tabela 2.3. Capacidades de diferentes tipos de moinhos de alta energia [23]

Tipo de moinho	Peso de amostra
Moinho giratório (SPEX)	2-20g
Moinho planetário	4-250g
Moinho atritor	0,5-100g
Moinho “uni-ball”	4-2000g

Todas as 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.

Estudos feitos por Tomasi e colaboradores [23, 24] concluíram que a formação de aglomerados fortes é inerente ao processo de moagem de alta energia devido ao impacto de alta energia entre bolas, frasco e material, o que causa a fratura das partículas e também sua compactação. Desta forma, uma das etapas do processamento destes pós é a desaglomeração [25, 26].

2.6 Processamento de pós nanométricos

O processamento de pós cerâmicos influencia diretamente as propriedades e a microestrutura do produto final [27]. Algumas das características dos pós ultrafinos são: grande área superficial e excesso de energia livre. Estes dois fatores são os grandes responsáveis pela tendência a formação de aglomerados nos sistemas formados por pós ultrafinos, o que é prejudicial ao processamento e a obtenção das microestruturas desejadas [28]. Os aglomerados não destruídos durante o processamento dos pós provocam heterogeneidades na densidade de empacotamento, na orientação e na distribuição de partículas e pós interaglomerados no corpo a verde, o que resulta em compactos sinterizados de baixa densidade. Como consequência, tem-se um produto final com baixa resistência mecânica em função da presença de grandes quantidades de defeitos que não foram eliminados durante a sinterização [24, 25, 27, 28].

Na Figura 2.3 pode-se verificar um exemplo da influência da presença e do tamanho dos aglomerados na densidade relativa durante o processo de sinterização de TiO_2 [19].

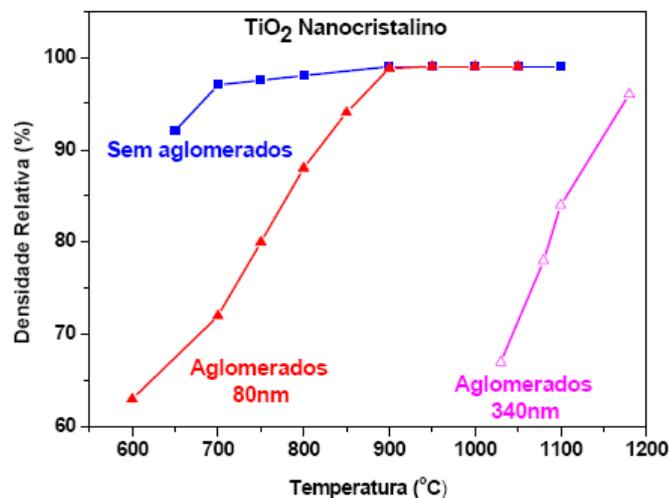


Figura 2.3 Exemplo do efeito da presença e do tamanho dos aglomerados na densidade relativa durante a sinterização do TiO_2 [19].

A grande área superficial e o excesso de energia livre, característico dos pós ultra-finos, são responsáveis também pelo aumento no atrito entre as partículas e pela dificuldade de compactação e homogeneização de misturas [25].

Dois tipos de aglomerados podem surgir durante o processamento de pós cerâmicos: aglomerados fortes, também conhecidos por agregados e aglomerados fracos. Nos aglomerados fortes as ligações entre as partículas são feitas por forças coesivas fortes, de origem atômica ou intermolecular. Por sua vez, os aglomerados fracos são definidos como um conjunto de partículas unidas por forças coesivas fracas (Van der Waals) eletrostática, magnética ou por capilaridade [25, 29]. Os aglomerados fracos podem ser facilmente desfeitos através do uso de defloculantes. Na Figura 2.4 pode-se observar a diferença entre aglomerados e agregados [19]

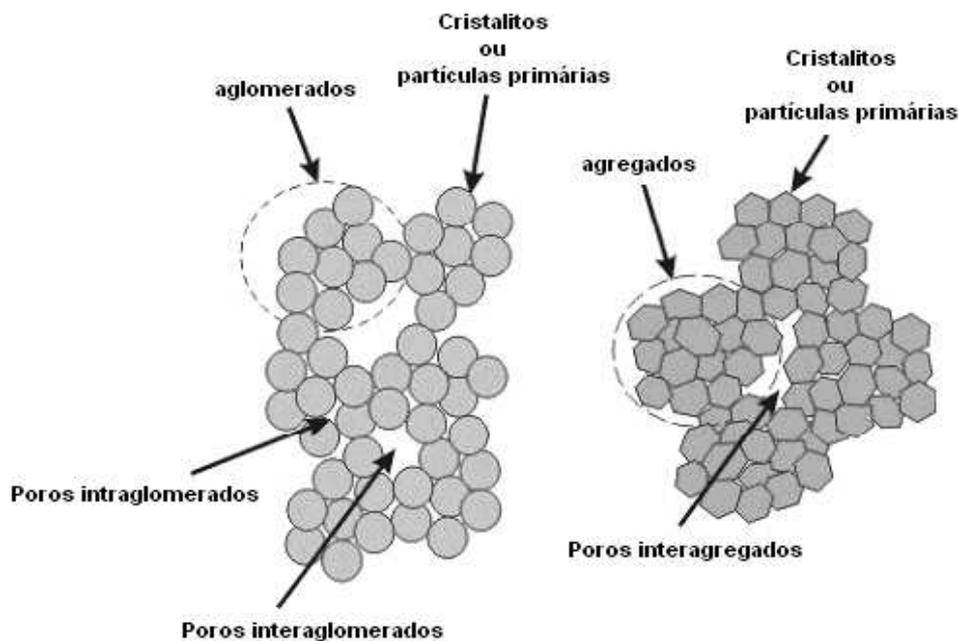


Figura 2.4 Pós aglomerados e pós agregados [19].

A necessidade de se obter pós isentos de aglomerados e/ou agregados motivou muitas pesquisas. Sumita e colaboradores [30] 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) [30]. 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 [19].

2.7 Conformação por prensagem de materiais cerâmicos

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de uma pressão. A operação compreende três etapas ou fases: preenchimento da cavidade do molde; compactação da massa e extração da peça [31]. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional.

Distinguem-se duas grandes modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de uma pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples), como pode-se observar na Figura 2.10 (a). Por outro lado, para se conseguir peças de grande espessura e geometria mais complexa, com uniformidade de compactação, é necessário que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então que se use um molde complexo com múltiplos punções, como pode-se observar na Figura 2.5 (b) [31].

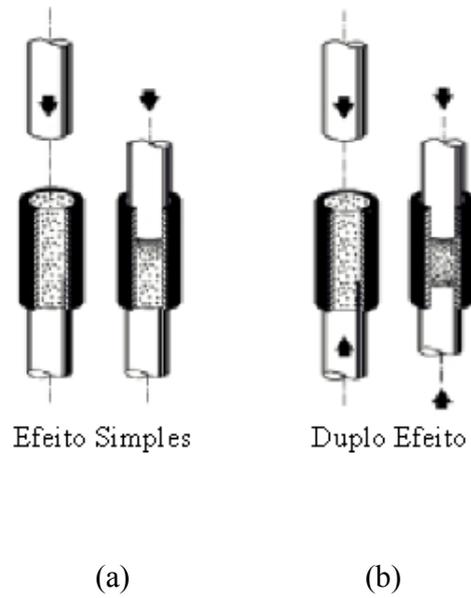


Figura 2.5: Prensagem uniaxial de simples ação (a) e dupla ação (b) [31].

A fricção entre as partículas do pó e também a fricção entre elas e a parede do molde impedem que a pressão, aplicada a uma ou mais das superfícies da peças, seja integralmente transmitida e de forma uniforme a todas as regiões da peça, o que provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados, como mostrado na Figura 2.6.

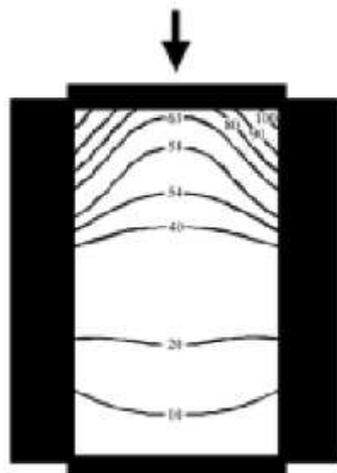
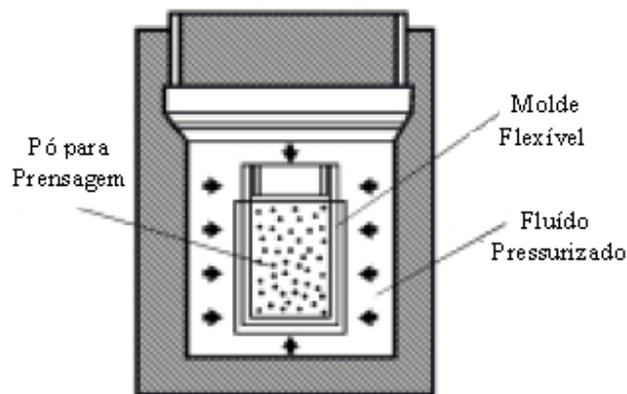


Figura 2.6: Representação dos gradientes de densidade nos corpos conformados por prensagem.

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado. Este procedimento, mostrado na Figura 2.7 assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregado na fabricação de peças de formas complexas, que apresentam relevo em duas ou mais direções, ou em peças onde uma dimensão é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras.

Figura 2.7: Representação da prensagem isostática.



Para que a operação de prensagem se desenvolva de maneira adequada é imprescindível que a massa possua, dentre outras, as seguintes características:

- elevada fluidez, para que durante a fase de preenchimento das cavidades do molde, cuja dosagem se realiza por medida de volume, a massa escoe rapidamente e preencha o molde de maneira homogênea e reproduzível;
- elevada densidade de preenchimento para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a fase de compactação seja mínima.

Isto implica que a massa deverá ser constituída por grânulos de geometria esférica ou aproximadamente esférica, de tamanho superior a $60\mu\text{m}$, e textura o mais lisa possível. Quanto às características mecânicas dos grânulos, estes deverão ser suficientemente moles e deformáveis, para que durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõem. Por outro lado os grânulos não podem ser demasiadamente frágeis, moles e deformáveis a ponto de se romperem, deformarem ou

aglomerarem uns aos outros durante a fase de armazenagem ou transporte que antecede a etapa de prensagem.

As características mecânicas dos grânulos, da mesma forma que nas peças conformadas, dependem, sobretudo de sua porosidade e do tamanho das partículas primárias que os compõem, e da natureza e resistência das ligações químicas que se estabelecem entre elas. Esta última propriedade pode ser alterada mediante o emprego de aditivos. Desta forma os aditivos a serem utilizados, bem como a proporção com que são adicionados à massa deverão ser definidos tendo em vista o efeito que possam exercer sobre o comportamento mecânico tanto dos grânulos como da peça conformada.

2.8 Sinterização

A sinterização é uma técnica há muito conhecida pelo homem e utilizada desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos em buracos abertos para aumentar sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos incas para a sinterização de jóias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 A.C. [32].

Contudo, apesar de sua ampla utilização, apenas iniciou-se um estudo detalhado sobre esse processo a partir da década de 20. As primeiras teorias sobre sinterização surgiram em meados da década de 40, sendo que os primeiros modelos quantitativos de Frenkel e Kuczynski foram publicados no final dos anos 40. Em seguida, vieram trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores como Lenel Coble, Kingery e Berg. Atualmente ainda são intensos os estudos das teorias de sinterização devido a dois fatores: o primeiro está relacionado à dificuldade em se obter uma descrição quantitativa teórica que expresse exatamente as interações complexas entre os fatores geométricos e termodinâmicos que ocorrem durante o processo de sinterização, e o segundo, ao surgimento recente dos materiais nanoestruturados, os quais são obtidos a partir de pós nanométricos [33].

A sinterização pode ser descrita como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não-cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único e coerente.

Os parâmetros importantes num processo de sinterização são:

- tempo e temperatura de sinterização;
- tamanho e distribuição de tamanho de partículas;
- atmosfera (composição e pressão);
- composição do compacto, incluindo os aditivos;
- pressão do processamento para os casos de prensagem a quente.

A força motriz para que ocorra a sinterização no estado sólido vem da redução da energia livre total do sistema. Ela é acompanhada pela redução na área de superfícies e interfaces do compacto, a qual ocorre através dos processos de *crescimento de pescoço*, *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 grão), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.8 [34].

Costuma-se dividir o processo de sinterização em estágios. Os estágios de sinterização representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente. O processo de sinterização é geralmente modelado em três estágios: inicial, intermediário e final.

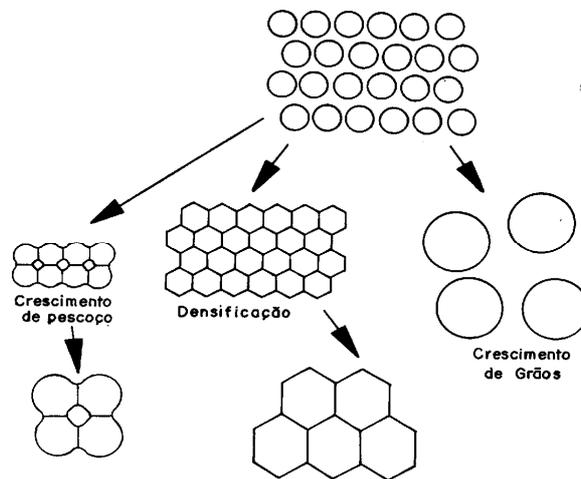


Figura 2.8 Processos envolvidos na sinterização [34].

Durante o estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam através do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão na junção entre elas [34]. O

crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que pescoços próximos cresçam independentes uns dos outros. Esse estágio termina quando os pescoços começam a interagir em consequência de seu crescimento ou a aproximadamente 5% de retração (se ela ocorrer). Nesse estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta). A Figura 2.9 esquematiza esse estágio.

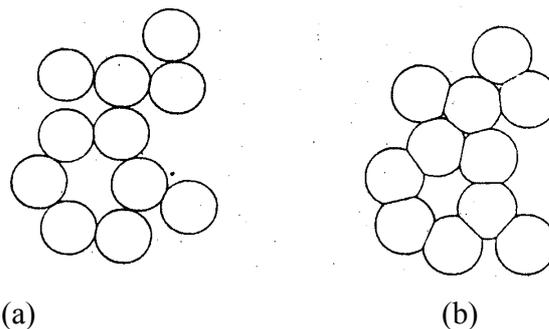


Figura 2.9 (a) Compacto a verde; (b) contornos de grãos são formados nos pontos de contato entre as partículas no compacto durante o estágio inicial de sinterização, reduzindo a energia total do sistema [34].

O estágio intermediário é o mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado. Ele é caracterizado pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grãos. O crescimento do pescoço enfocado no estágio inicial perde a sua identidade, e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante. Esse estágio é então caracterizado por uma rede de poros interconectados [34].

A rede de poros é geralmente muito complexa, assim para calcular as taxas de sinterização, os modelos geométricos consideram a geometria dos poros como sendo poros cilíndricos localizados nas junções entre três grãos. A Figura 2.10 ilustra três grãos adjacentes e mostra a estrutura de poros interconectada encontrada no estágio intermediário.

O estágio final de sinterização começa quando, como consequência da densificação, os poros tornam-se isolados, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos. Comparada com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento [32]. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores

tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a densificar mais rápido. Os caminhos de difusão dependem de onde o poro está localizado; poros nos contornos de grãos podem ser eliminados por difusão pelo contorno de grão ou difusão pela rede, enquanto poros dentro dos grãos podem somente ser eliminados por difusão pela rede. Dessa forma, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a continuidade da densificação, pois, para a maioria das cerâmicas, a difusividade pela rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então, presos dentro dos grãos.

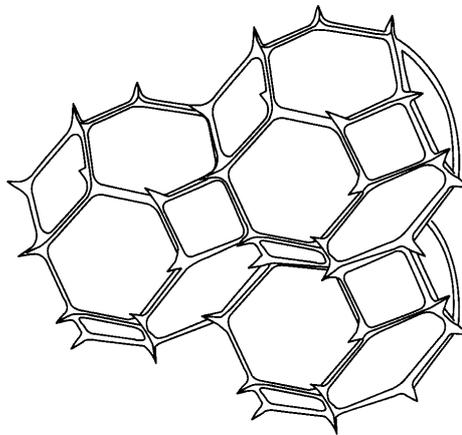


Figura 2.10 Estrutura de poros na forma de canais cilíndricos, localizados nas junções entre três grãos, típica de estágio intermediário de sinterização [32].

2.9 Sinterização de pós finos

Existem vários métodos de sinterização para a obtenção de materiais nanoestruturados e de nanocompósitos que envolvem a sinterização de corpos obtidos da compactação de pós ultra-finos. A utilização de pós ultra-finos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversas dificuldades de processamento [35-38].

Uma das grandes vantagens na utilização de pós cerâmicos com partículas em dimensões nanométricas está na maior sinterabilidade apresentada pelos mesmos. Esta propriedade se dá devido a grande fração de átomos nos contornos de grão, que pode causar maior difusividade em

comparação a materiais com partículas mais grosseiras (da ordem de alguns microns), levando assim a uma diminuição na temperatura de sinterização desses materiais [25, 27, 28, 30, 37-43].

Estudos [44] de sinterização de materiais com tamanho de partículas nanométricas têm mostrado essa diminuição da temperatura de sinterização. No estudo da sinterização de pós nanométricos de TiO_2 (12nm), Y_2O_3 (4nm) e ZrO_2 (8nm), encontraram-se temperaturas de sinterização mais baixas do que as temperaturas convencionais. A sinterização do TiO_2 ocorreu a 1000°C , enquanto que o TiO_2 convencional necessita de temperaturas de sinterização acima de 1400°C . O mesmo comportamento de diminuição de temperatura de sinterização foi observado para a Y_2O_3 e a ZrO_2 [45].

No entanto, quando se fala em cerâmicas, apesar da comprovada diminuição da temperatura de sinterização dos pós nanométricos, a densificação desses pós é freqüentemente acompanhada de grande crescimento de grãos [46], fazendo com que as mesmas percam suas características nanocristalinas.

Uma das estratégias utilizadas para se conseguir tamanhos de grãos nanométricos é através da adição de solutos ou partículas de uma segunda fase a uma cerâmica monofásica, que reduzam a mobilidade dos contornos de grãos [19]. Outra possibilidade que pode ser utilizada para controlar o crescimento de grãos durante a sinterização e também melhorar as propriedades mecânicas do material 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_2 em matriz de alumina [47, 48].

No caso de compósitos contendo inclusões micrométricas densas, a retração da matriz durante a sinterização, produz tensões ao redor das inclusões. Devido à distribuição aleatória das inclusões, existirão regiões entre as inclusões mais próximas, em que ocorre interação entre as tensões associadas a diferentes inclusões. Essas regiões ficam sob compressão e, conseqüentemente terão um processo de densificação mais rápido, atingindo altas densidades, passando a restringir a densificação das outras regiões da microestrutura do material, as quais permanecem porosas. Uma maneira de minimizar ou mesmo eliminar esse problema, é a utilização da sinterização sob pressão, que coloca todo o material sob condição de compressão,

com tensões significativamente superiores às aquelas produzidas pelas tensões entre inclusões. Assim, todo o material sinterizará mais rápido e uniforme [32].

2.10 Sinterização de diamante

A dificuldade de se obter materiais policristalinos de alta qualidade, por meio da sinterização de pós finos de diamante sem a aplicação de ligantes é uma questão que ainda está em foco. O maior desafio é resolver o problema da consolidação ou o melhoramento da estrutura do policristal obtido. Entretanto processos reais de formação da estrutura no policristal de diamante são bastante complicados e dependem de propriedades e purezas dos pós iniciais, de parâmetros do processo e das condições de geração de altas pressões e temperaturas. Sob a ação de pressões em torno de 8,0 GPa e temperaturas de 1400°C a 1800°C a deformação plástica nas partículas de diamante realiza-se por meio da geração de discordâncias, cuja densidade e mobilidade promovem cisalhamento nas zonas de contato interpartículas, e também através da formação de maclas. De fato, para o entendimento correto da deformação plástica das partículas de diamante, é necessário ter o conhecimento sobre a cinética da formação de pescoços interpartículas e crescimento de contorno de grãos, e também a descrição exata da distribuição da pressão e da temperatura que atuam no sistema a ser compactado, durante todo o decorrer do processo [49].

2.11 Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos

A resistência mecânica dos materiais cerâmicos pode ser quantificada através de diversos tipos de ensaios. Os mais conhecidos são: ensaio de flexão (de 3 e 4 pontos), compressão diametral, dureza, tenacidade à fratura, etc. Os valores de resistência mecânica são influenciados pelo tipo de ensaio e pela distribuição de defeitos e de tensão no corpo de prova. Normalmente os ensaios mais utilizados nas medidas da resistência mecânica de corpos cerâmicos são: ensaio de flexão a 3 pontos, compressão diametral, tenacidade à fratura e dureza. A seguir são descritos os ensaios usados nesse trabalho.

2.11.1 Ensaio de compressão diametral

O teste indireto para medida da resistência mecânica por compressão diametral foi desenvolvido pelo brasileiro Lobo Carneiro [50]. Para o ensaio de tração diametral, foram utilizados dois dispositivos compostos por uma base metálica plana (mesa) e ponta ativa também plana (pistão), entre os quais se posiciona a amostra como mostrado na Figura 2.11 (a). A aplicação de uma força compressiva vertical ao longo do diâmetro do corpo de prova é aplicada pela máquina de ensaio vertical conforme mostrado na Figura 2.11 (b) [50-54].

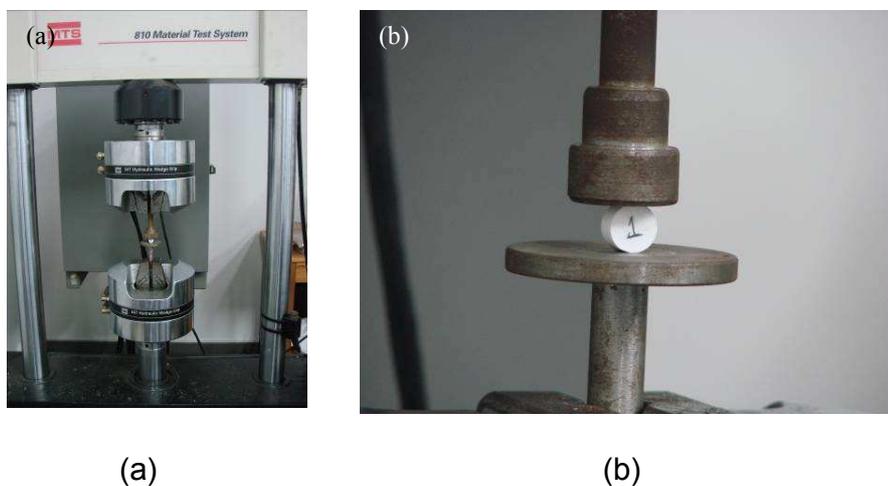


Figura 2.11 Dispositivo usado no ensaio de compressão diametral

A tensão de ruptura à compressão diametral pode ser calculada de acordo com a equação:

$$CD = \frac{2P}{\pi * D * T} \quad (2.1)$$

onde:

CD: é a Resistência à compressão diametral do material em MPa;

P: é a carga de ruptura em N;

D: é o diâmetro individualizado de cada corpo de prova (mm);

T: é a espessura do corpo de prova (mm).

2.11.2 Ensaio de dureza

Existem três ensaios de dureza mais utilizados: dureza Brinell, dureza Vickers e dureza Rockwell.

A dureza Brinell foi proposta por J. A. Brinell em 1900. O ensaio consiste em comprimir uma esfera de aço de diâmetro D sobre a superfície plana de um corpo de prova através da aplicação de uma carga P . Esta compressão provoca uma impressão permanente no corpo de prova. A impressão tem o formato de uma calota esférica de diâmetro d . A dureza Brinell (HB) é calculada através da equação 2.2 [55].

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.2)$$

Onde:

HB = dureza Brinell [kgf/mm²]

D = diâmetro da esfera de aço [mm]

d = diâmetro da impressão obtida [mm]

P = carga aplicada [kgf]

A escala Vickers foi proposta por Smith e Sandland em 1925. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de 136° entre as faces opostas. A impressão obtida, quando vista ao microscópio óptico, tem a geometria de um losango retangular de diagonal l . A dureza Vickers (HV) é calculada através da equação 2.3 [55]

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

Onde:

HV = dureza Vickers [kgf/mm^2]

P = carga aplicada [kgf]

l = diagonal do losango retangular obtido na impressão [mm]

A escala Rockwell foi proposta por Rockwell em 1922. Neste ensaio utiliza-se a profundidade de penetração sob a ação de uma carga constante, como medida de dureza. Os penetradores podem ser do tipo esférico (esfera de aço temperado) ou do tipo cônico (diamante com conicidade de 120°). Existem vários tipos de dureza Rockwell, onde os mais utilizados são: Rockwell B (penetrador esférico com diâmetro de 1,59 mm e carga de 100 kgf) e Rockwell C (penetrador de diamante e carga de 150 kgf) [55].

2.12 Desgaste de Materiais Cerâmicos

Uma das características marcantes dos materiais cerâmicos é o seu baixo coeficiente de atrito, devido principalmente à sua fragilidade que não suporta um crescimento de junção por deformação plástica. Em função do não crescimento as junções cerâmicas, um filme superficial de óxido ou contaminação por debris desgastados podem reduzir significativamente o atrito entre as partes em contacto [56]

Atrito e desgaste estão presentes em qualquer par em contacto que se movimentam e não são propriedades inerentes ao material e sim à aplicação. Variações nos esforços, na velocidade, na temperatura ou nas condições de lubrificação podem causar diferentes níveis de desgaste. O desgaste normalmente não é catastrófico, mas prejudica a eficiência do sistema através da perda de potência, do maior consumo de lubrificantes e da necessidade mais freqüente de substituição de componentes [57]

2.12.1 Mecanismos de desgaste nos materiais cerâmicos

Nos materiais cerâmicos o atrito ao redor da região de contacto provoca vários tipos de trincas, como as trincas hertzianas laterais, medianas e radiais. O próprio processo de acabamento superficial durante a produção do corpo cerâmico, provoca o surgimento de trincas generalizadas. O desgaste ocorre através das partículas formadas pela propagação das trincas e é função da pressão no ponto de contacto [59], como pode ser observado na Figura 2.11, onde F é a força de atrito na região de contacto e W é a carga normal no ponto de contacto.

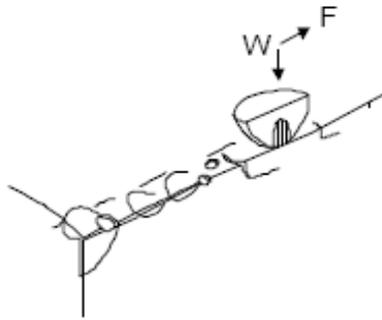


Figura 2.12: Tipos de trincas provocadas por atrito [56]

A severidade do contato entre as superfícies define os mecanismos de desgaste e através desta severidade Kato [56] criou um outro modelo para avaliá-los. Foram observados três mecanismos de desgaste em função da severidade do contacto: regime de desgaste brando (I), regime de transição de desgaste brando para desgaste severo (II) e regime severo (III).

A carga e a velocidade de desgaste influenciam fortemente na quantidade de material removido da superfície de desgaste [58]. A Figura 2.12 ilustra a influência da velocidade de deslizamento e do carregamento normal na taxa de desgaste e os regimes de severidade de contacto para a alumina.

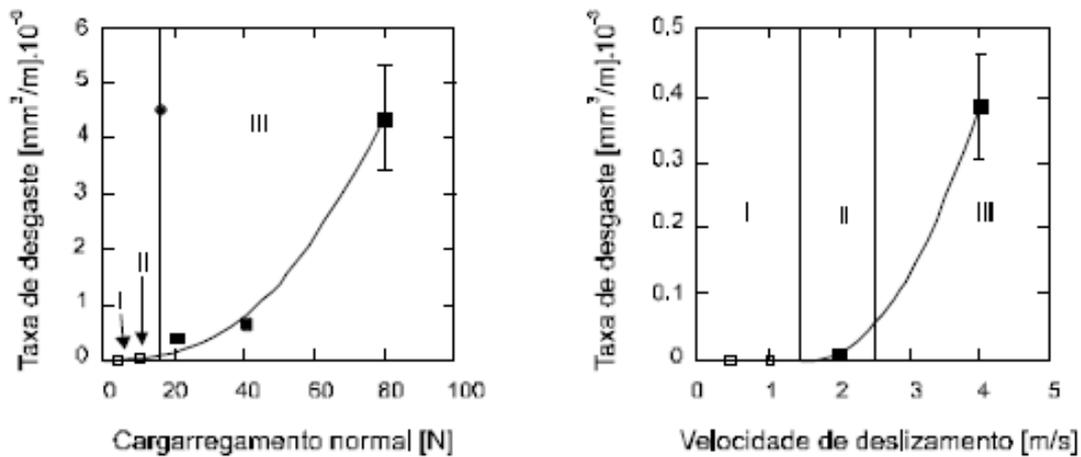


Figura 2.13: Influência do carregamento e da velocidade na taxa de desgaste e os regimes de severidade de contacto em deslizamento a seco para a alumina com $v=4$ m/s e $P=20$ N.[59].

- I. Regime de desgaste brando: no regime de desgaste brando as superfícies em contacto são muito pouco afetadas pelo desgaste. Observa-se um desgaste em escala microscópica que surge principalmente nos cantos dos poros, nos defeitos, nos riscos superficiais. Partículas abrasivas microscópicas oriundas de fragmentos de desgaste ou pela própria rugosidade de superfície dão origem a microtrincas e ao início do desgaste [60]
- II. Regime de transição de desgaste brando para desgaste severo: a transição ocorre quando o nível de tensão dinâmica na superfície supera o limite crítico de início da propagação incontrolável de trincas, tendo como consequência a ruptura da superfície, através da deformação plástica.
- III. Regime severo de desgaste: no regime severo de desgaste, as superfícies depois de submetidas a condições severas de trabalho, são cobertas por debris desgastados, sinalizando que há uma grande superfície fraturada. Debris são finos fragmentos moídos que se desprendem da superfície, mas que são novamente compactados termo-mecanicamente formando camadas de tribo-filmes. Os debris controlam o desgaste e a resposta ao atrito e provocam duas situações: a) perda de debris que causam micro trincas e aumentam o coeficiente de atrito na superfície de contacto; b) debris são

sinterizados em tribo filmes protegendo a superfície contra o desgaste aumentando assim a capacidade de carga.

A Figura 2.13: ilustra o regime severo de desgaste em um mancal de alumina [61].

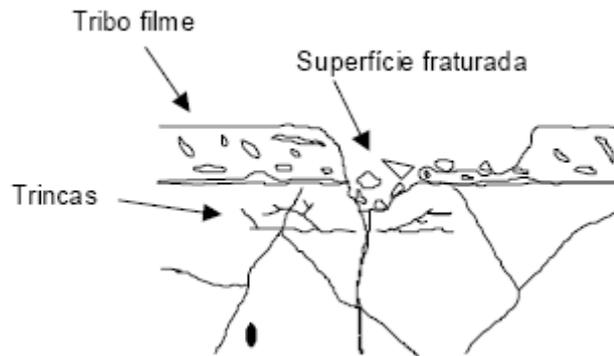


Figura 2.14: Desgaste severo em mancal de alumina [61]

Uma maneira de se representar melhor o inter relacionamento entre a carga, a velocidade de deslizamento e o o o desgaste do material é através de uma visualização tridimensional. A Figura 2.14 representa um mapa tribológico de desgaste da alumina, onde se pode observar a interação das grandezas desgaste, carga e velocidade de deslizamento [62].

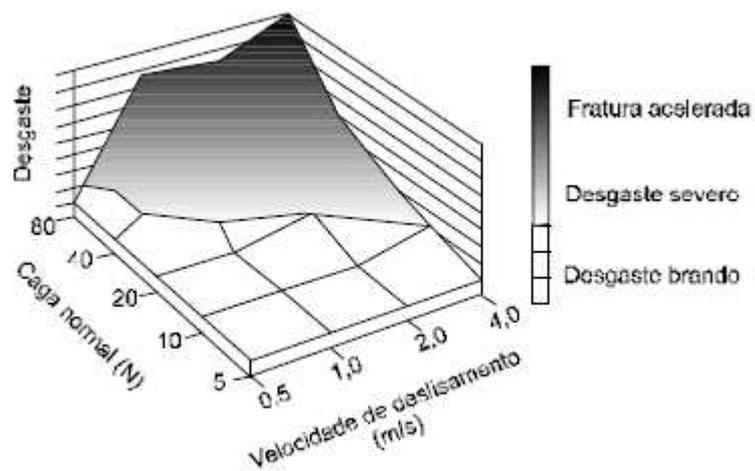


Figura 2.15: Representação tridimensional do desgaste da alumina em função da carga e da velocidade de deslizamento [62].

2.13 Ensaios de Desgaste

A taxa de desgaste e também o coeficiente de atrito são influenciados pelo tipo de ensaio utilizado. É de se prever que sistemas lubrificados apresentem coeficientes de atrito muito menores. Uma outra maneira de se reduzir o coeficiente de atrito é remover os debrís desgastados [63, 64].

Um tipo de ensaio de desgaste bastante utilizado é o ensaio do pino sobre disco. Neste ensaio utiliza-se um corpo de prova com formato de um pino com diâmetro de 6mm e extremidade esférica com raio de 5mm. Aplicando-se uma carga normal ao disco, calcula-se a taxa de desgaste através da equação 2.4.

$$W = \frac{\Delta V}{F \cdot s} \quad (2.4)$$

Onde:

W = taxa de desgaste [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]

ΔV = volume de material removido [mm^3]

F = carga normal aplicada [N]

s = distância percorrida pela amostra [m]

3. Materiais e Métodos

Inicialmente foram preparados corpos de prova de alumina (Al_2O_3) comercial para serem comparados com corpos de prova de alumina contendo 5% em peso de inclusões nanométricas de diamante e alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas de diamante.

A alumina comercial utilizada foi de alta pureza (99,995%), AKP - 53 produzida pela Sumitomo Chemical – Japan, com tamanho médio de partículas de $0,2\mu\text{m}$.

O diamante sintético utilizado foi produzido pela Dinser Feramentas Diamantadas LTDA, com tamanho médio de partículas de 1-2 μm . Os pós nanométricos foram obtidos com esse mesmo diamante, usando moagem de alta energia.

A Figura 3.1 apresenta um diagrama reduzido das etapas realizadas neste trabalho.

3.1 Obtenção de pós nanométricos de diamante através de moagem de alta energia

Na obtenção do pó nanométrico de diamante foi utilizado um moinho de alta energia do tipo SPEX Mixer/ Mill, usando frasco e bolas de aço endurecido, conforme ilustrado nas Figuras 3.2 (a) e (b), respectivamente. As bolas tinham diâmetro de 10 mm.

No moinho de alta energia tipo SPEX, a rotação do motor elétrico (1150 rpm) que aciona o moinho, confere, através de um eixo excêntrico, um movimento helicoidal (em forma de oito) ao frasco contendo as bolas e o material a ser moído. A força de impacto das bolas contra as paredes do frasco resulta em forças de cisalhamento e de impacto contra o material que se encontra misturado às bolas de aço, resultando na diminuição do tamanho das partículas a nível nanométrico. A diminuição do tamanho da partícula tem como consequência um aumento na área superficial de contato, que resulta na reatividade, e consequentemente na diminuição da sinterabilidade do pó. Outra consequência da diminuição do tamanho das partículas é a tendência à aglomeração das partículas, resultado da grande área superficial, que é responsável pela grande quantidade de energia livre característica dos pós nanométricos.

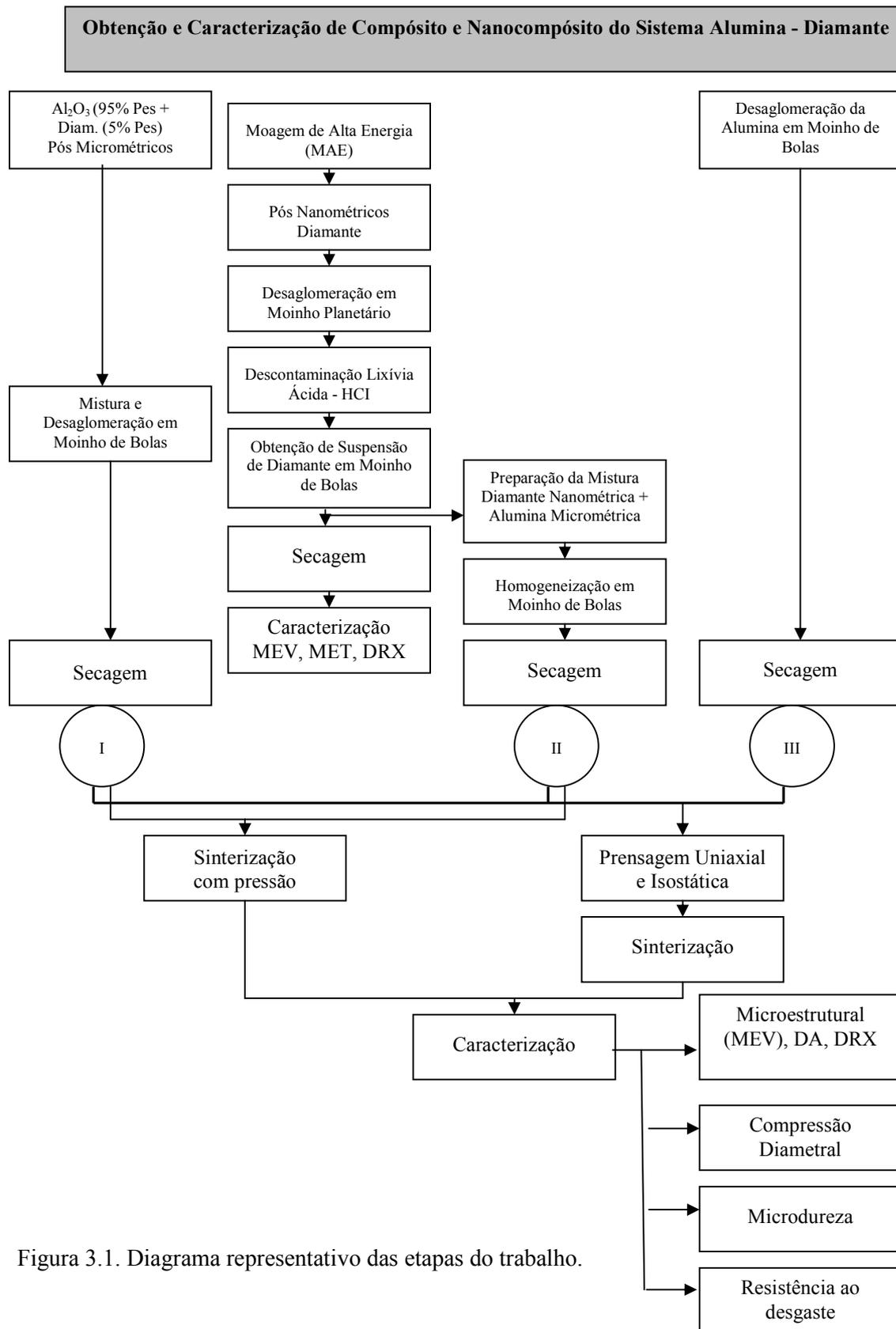


Figura 3.1. Diagrama representativo das etapas do trabalho.

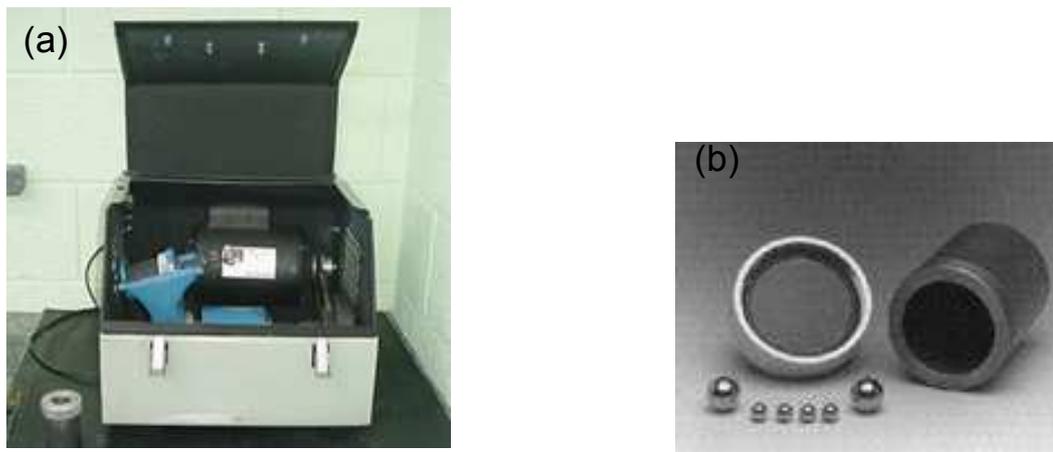


Figura 3.2 Moinho de alta energia tipo SPEX (a) e frasco e bolas de aço endurecido(b).

Em função de estudos feitos sobre otimização dos processos de moagem de alta energia, visando sempre obter o melhor rendimento e a mínima contaminação com ferro oriundo do frasco e dos meios de moagem, utilizou-se uma relação de bolas:material de 6:1 e o tempo de moagem foi fixado em 6 horas [15, 65, 66].

Como os pós nanométricos obtidos por moagem de alta energia apresentam facilidade de aglomeração, é necessário que haja uma desaglomeração destes pós para uma melhor dispersão na matriz de alumina.

3.2 Desaglomeração em moinho planetário dos pós nanométricos de diamante

A desaglomeração dos pós nanométricos de diamante obtidos através da moagem de alta energia foi realizada em um moinho planetário tipo Pulverese 7 FRITSCH GmbH. Utilizou-se frasco e bolas de aço endurecido de 10 mm de diâmetro. A relação bola:material foi de 5:1, sendo a moagem realizada em solução de álcool etílico com 0,2% em peso de ácido aminobenzóico (PABA), utilizado como defloculante. O tempo de moagem usado para a desaglomeração foi de 1 hora. O moinho planetário confere ao frasco um movimento de rotação e de translação.

3.3 Eliminação do ferro dos pós nanométricos

A remoção do ferro oriundo dos processos de moagem de alta energia e da desaglomeração dos pós foi feita através de lixívia ácida, utilizando-se uma solução de ácido clorídrico (20%). Os pós foram lavados até que a solução não apresentasse mais a coloração amarelada e sim transparente. Para isso usou-se cinco lavagens com a solução. Após as lavagens os pós foram lavados com água destilada para completa eliminação do ácido e após isso a água foi substituída por álcool etílico. Uma pequena parte do pó foi seca para caracterização e a restante mantida com álcool etílico.

3.4 Caracterização dos pós de diamante nanométrico

Os pós de diamante nanométrico obtidos foram caracterizados usando difração de raios X para caracterização das fases presentes e para a medida do tamanho dos cristalitos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.4.1 Difração de raio X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um difratômetro de marca Siemens, modelo 5100 com radiação $K_{\alpha}(Cu)$, cuja tensão de operação foi de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2 graus/minuto, com 2θ variando de 5° a 75° .

O princípio da difração de raios X baseia-se na fórmula de Bragg, que é dada pela equação 3.1 [67]

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

onde:

n = ordem de reflexão

λ = comprimento de onda do raio X

θ = ângulo de incidência do raio X

d = distância entre dois planos atômicos

Fazendo-se a comparação dos valores obtidos com os dados arquivados no JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pode-se verificar a formação dos produtos analisados.

3.4.1.1 Medida do tamanho de cristalito

Para medida do tamanho de cristalito a velocidade do goniômetro foi de 0,5 graus/min variando o 2θ de 42° a 46° para medida do tamanho de cristalito do pó de diamante nanométrico. Para essa medida utilizou-se a equação de Scherrer dada pela equação 3.2 [70]

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

onde:

k = pode variar de 0,5 a 2,0 em função do ajuste de largura integral utilizado e do tamanho dos cristalitos, que depende da distribuição, forma e simetria destes.

λ = comprimento de onda da radiação.

B = alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da intensidade máxima.

θ = ângulo de incidência da onda (ângulo de Bragg).

t = tamanho do cristalito.

Para cristalitos com tamanhos da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, o número de planos atômicos existentes na região cristalina não é suficiente para anular todos os feixes de raio X que não satisfazem a condição de Bragg. Conseqüentemente, nos ângulos próximos aos que satisfazem a essa condição, ocorre significativa intensidade de raios X, provocando desta forma um alargamento dos picos [67]. Assim, o tamanho do cristalito é definido como o tamanho dos microdomínios que difratam em fase.

O alargamento do pico sofre influências do aparelho utilizado. Estas influências se devem a fatores como: penetração dos raios X na amostra, foco imperfeito e sobreposição de picos das

radiações. Para se corrigir o alargamento devido a erros do aparelho, utiliza-se um padrão com rede cristalina livre de tensões e de tamanho de grãos bem superiores ao da amostra analisada. O pico de difração padrão deve ser obtido nas mesmas condições em que foi realizado o ensaio da amostra. Neste trabalho utilizou-se como padrão pó de silício metálico com tamanho de partícula de 1,0 μm .

3.4.2 Caracterização microestrutural usando microscopia eletrônica de varredura

Para a análise microestrutural dos pós nanométricos e micrométricos de diamante foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Philips, modelo XL-FEG. Os pós foram inicialmente dispersos em acetona PA com o uso de ultra-som e posteriormente as dispersões foram gotejadas sobre um porta amostra de alumínio polido. Após a evaporação da acetona, os pós foram recobertos com uma camada de ouro/paládio em uma evaporadora de marca Balzers, modelo SCD-004.

O princípio de funcionamento de um MEV baseia-se na aceleração de elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio submetido a uma corrente elétrica. A aceleração dos elétrons se dá dentro de uma coluna de vácuo e é provocada por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm a 6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise [68].

3.4.3 Caracterização microestrutural usando microscopia eletrônica de transmissão

Os pós nanométricos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio de marca Philips modelo CM 120. Para essa caracterização os pós foram dispersos em álcool isopropílico com auxílio de ultra-som e gotejados em uma grade de

cobre recoberta de carbono. O MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas que controla o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de 10^{-5} mm de Hg.

3.5 Preparação da mistura dos pós

Com o objetivo de se obter pós livres de aglomerados, o pó de alumina pura e os pós de diamante, tanto nanométricos quanto micrométricos, foram submetidos a uma etapa de desaglomeração utilizando-se um moinho de bolas convencional.

3.5.1 Preparação dos pós de alumina

Tomando-se como referência estudos e trabalhos realizados em condições similares [24-26,30,69,70], a alumina foi desaglomerada em meio alcoólico num frasco de polipropileno com bolas de zircônia (5 mm de diâmetro). A relação bola:materiais foi de 2:1. Utilizou-se como dispersante 0,2% em peso de PABA, como lubrificante 0,5% em peso de ácido oleico. A desaglomeração se deu por 14 horas. Uma parte foi seca para preparação dos corpos de prova de alumina pura, para comparação com os compósitos e nanocompósitos de alumina-diamante e a outra parte mantida em solução.

3.5.2 Obtenção de pós de alumina com partículas nanométricas de diamante

Foi realizada uma desaglomeração do pó de diamante nanométrico usando um moinho de bolas TE 500/1 da Tecnal com bolas de zircônia de 5mm de diâmetro, usando 0,5% em peso de defloculante PABA em meio alcoólico e relação de bolas:pó de 4:1. Após 12 horas de moagem a suspensão resultante foi separada dos meios de moagem e reservada.

Para a dispersão das nanopartículas de diamante na Al_2O_3 , foi adicionado na suspensão de alumina, na proporção de 5% em peso, a suspensão de diamante. A suspensão final foi misturada

em um moinho de bolas por 22 horas. Na sequência foi adicionado 0,5% em peso de ácido oléico e misturado por mais 2 horas.

Os pós resultantes foram secos em fluxo de ar comprimido e passados em uma peneira com malha de 80 mesh.

3.5.3 Obtenção de pós de alumina com partículas micrométricas de diamante

Para a dispersão das partículas micrométricas de diamante em matriz de Al_2O_3 desaglomerou-se o pó de diamante no mesmo moinho de bolas usando anteriormente, usando 0,5% em peso de defloculante PABA em meio alcoólico, usando bolas de zircônia, na relação de bolas:pó de 4:1. Após 2 horas de moagem a suspensão resultante foi separada dos meios de moagem e reservada.

Uma suspensão de alumina foi preparada usando álcool etílico e 0,5% em peso de defloculante PABA, em moinho de bolas por 2 horas.

Na suspensão de alumina foi adicionada na proporção de 5% em peso a suspensão de diamante. A suspensão final foi misturada em um moinho de bolas por 22 horas. Na sequência foi adicionado 0,5% em peso de ácido oléico (lubrificante) e misturado por mais 2 horas.

Os pós resultantes foram secos em fluxo de ar comprimido e passados em uma peneira de malha 80 mesh.

3.6 Conformação dos Corpos de Prova

Para conformação dos corpos de prova sinterizados sem pressão, utilizou-se prensagem uniaxial usando pressão de 60 MPa, seguida de prensagem isostática, usando pressão de 200 MPa.

Foram conformados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 10 mm e 5 mm de espessura para a medida da densidade aparente, ensaios de microdureza, compressão diametral e análise microestrutural. Para realização do ensaio de desgaste, pino sobre disco, foram conformados corpos de prova na forma de pinos, com dimensões de 6,7mm de diâmetro, 12mm

de altura e extremidade com 2,8mm de raio, conforme mostra a Figura 3.3. Na conformação desses corpos de prova usou-se prensagem uniaxial, com pressão de 50MPa, seguida de prensagem isostática, com pressão de 200MPa.

3.7 Caracterização dos corpos de prova a verde

Os corpos de prova a verde, que posteriormente seriam sinterizados sem pressão, foram caracterizados através da medida da densidade a verde, dada pela equação 3.3.

$$d_v = \frac{m}{v} \quad (3.3)$$

onde:

m = massa do corpo de prova [g].

v = volume do corpo de prova [cm³].

d_v = densidade do corpo de prova [g/cm³].

Devido às grandes diferenças de densidade real entre as amostras de diferentes composições, é mais apropriado, para efeito de comparação, que as densidades sejam expressas em porcentagem da densidade teórica, dada por:

$$\%DT = \frac{d_v}{\delta_t} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde:

%DT = porcentagem da densidade teórica.

d_v = densidade a verde.

δ_t = densidade teórica.

A densidade teórica, por sua vez, é dada por:

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{X_A}{\delta A} + \frac{X_B}{\delta B} \quad (3.5)$$

onde:

δt = densidade teórica

X_A e X_B = porcentagens em volume do material sólido A e B, respectivamente.

δA e δB = densidades do material sólido A e B, respectivamente.

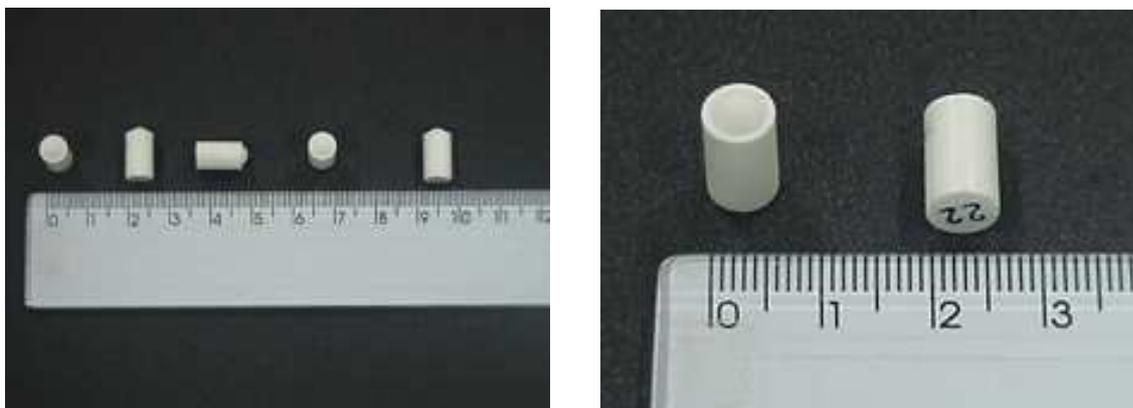


Figura 3.3. Corpos de prova na forma de pinos confeccionados para realização dos ensaios de desgaste.

3.8 Eliminação de orgânicos

Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram submetidos a um pré tratamento térmico em uma mufla modelo 7000, marca EDG3P-S, com taxa de aquecimento de 1°C/min até 350°C e mantido por 2 horas. Esta etapa teve como objetivo eliminar resíduos orgânicos adicionados durante os processos de moagem, mistura, desaglomeração e conformação.

3.9 Sinterização

3.9.1 Sinterização sem pressão

Os corpos de prova de alumina-diamante (nanométrico e micrométrico) foram sinterizados em um forno de alto vácuo a 1500 e 1550°C, por 2h, sob alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), sendo utilizado, durante o aquecimento, um patamar intermediário de 1050°C por 2 h [21]. O forno utilizado foi da marca Thermal Technology Inc. (ASTRO Division) com elemento resistivo de tungstênio.

Para a sinterização dos corpos de prova de alumina, foi realizado um ensaio de dilatometria para verificar as faixas de temperatura em que ocorrem as principais etapas de sinterização, ou seja, a temperatura de início de retração, abaixo da qual, os processos de transformação não resultam em retração, e temperatura de máxima taxa de retração. O ensaio em um dilatômetro horizontal da marca Netzsch, modelo 402C, usando taxa de aquecimento de 10 °C/min. até 1500°C.

3.9.2 Sinterização com pressão

Foi feito um breve estudo de sinterização sob pressão para a determinação da melhor temperatura de sinterização. Para isso foram sinterizadas amostras cilíndricas, com diâmetro de 10 mm e altura de aproximadamente 4 mm em molde de grafite, com pressão de 50MPa, temperatura variando de 1300 a 1500°C com patamar de 30 min. Uma vez escolhida as temperaturas que apresentaram os melhores resultados de densidade aparente, amostras na forma de pastilha e pinos foram sinterizadas para caracterização mecânica.

Para isso utilizou-se um forno modelo HP20-1000-3560, marca Thermal Technology Inc. (ASTRO Division) com elemento resistivo de grafite controle de temperatura foi feito através de termopar de tungstênio/tungstênio-rênio. Para a proteção contra a oxidação do forno, do molde de grafite, e das amostras, todos os ensaios foram realizados em atmosfera de gás inerte, nesse caso o argônio.

3.10 Caracterização física e microestrutural dos corpos de prova

As amostras sinterizadas foram caracterizadas através do cálculo da densidade aparente e da análise microestrutural.

3.10.1 Densidade Aparente

A medida da densidade aparente dos corpos de prova sinterizados foi baseada no princípio de Arquimedes [29], usando-se o método de imersão em água. De acordo com este princípio, a densidade aparente é dada por:

$$DA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \times \rho_i \quad (3.6)$$

onde:

DA = densidade aparente [g/cm³]

Ms = massa da amostra seca [g]

Mu = massa da amostra após permanecer imersa em água por 24 horas [g]

Mi = massa da amostra imersa em água [g]

ρ_i = densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida [g/cm³]

As massas seca, imersa e úmida foram obtidas em balança analítica com precisão de 0,0001g.

3.10.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras

Foi utilizado o mesmo microscópio eletrônico de varredura citado na seção 3.4.2 para a análise microestrutural das amostras sinterizadas.

Inicialmente as amostras foram embutidas em uma resina epóxi para facilitar o manuseio e desbastadas com lixas de carbetto de silício com granulometrias de 220 a 600 mesh, aplicadas em ordem decrescente. Após o desbaste, procedeu-se o polimento, feito numa politriz da Arotec modelo Aropov 2V, utilizando-se pasta de diamante como abrasivo, com diâmetro médio de partículas de 9, 6, 3 e 1 μm . Foram feitas também análises de superfícies de fratura. Para tanto

foram feitos pequenos cortes com discos diamantados nas amostras, a partir do qual foi introduzida uma ponta metálica para provocar a fratura.

Tanto as amostras polidas quanto fraturadas foram recobertas com uma fina camada de ouro/paládio, depositada através de uma evaporadora SCD-004 da Balzers.

3.11 Caracterização mecânica dos corpos de prova

A caracterização mecânica dos corpos de prova foi realizada através de ensaios de microdureza Vickers, ensaios de desgaste e ensaio de compressão diametral.

3.11.1 Microdureza Vickers

Inicialmente os corpos de prova foram preparados seguindo-se o mesmo procedimento adotado na seção 3.10.2. Foi utilizado um microdurômetro com indentador de diamante com ângulo de 136° modelo FM7E. Conforme norma ASTM C 1327-99 [71] a microdureza Vickers foi calculada de acordo com a equação (2.3).

3.11.2 Ensaio de desgaste

O ensaio de desgaste foi realizado utilizando-se o sistema pino sobre disco, conforme descrito na seção 2.13. Foi aplicada uma carga constante de 28 N, com velocidade do disco de 0,48 m/s. A distância total percorrida foi de 3000 m.

O aparelho utilizado neste ensaio foi o de modelo TE67 da Plint, utilizando-se disco de alumina. Como o ensaio visa calcular a perda de massa do corpo de prova, estes foram lavados em álcool etílico, secos em estufas e pesados em balança de precisão antes e depois do ensaio. A taxa de desgaste foi calculada através da Equação 2.6.

3.11.3 Ensaio de compressão diametral

Para o ensaio de compressão diametral, foram utilizados dois dispositivos compostos por uma base metálica plana (mesa) e ponta ativa também plana (pistão), entre os quais se posicionou

a amostra. Foi aplicada uma força compressiva vertical ao longo do diâmetro do corpo de prova utilizando uma máquina de ensaio vertical conforme mostrado na Figura 2.11 (b) [50, 55]. Utilizou-se uma célula de carga de 100 kN e velocidade constante. Os valores foram calculados usando a Equação 2.1.

4. Resultados e Discussões

Objetivando uma melhor apresentação dos resultados, inicialmente serão apresentadas as caracterizações do pó nanométrico de diamante obtido através de moagem de alta energia. Em seguida a caracterização dos nanocompósitos e em seguida os compósitos de alumina-diamante.

4.1 Caracterização dos Pós de diamante

A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios-X dos pós nanométricos de diamante moídos em moinho de alta energia por 6h. Pode-se observar somente picos correspondentes ao diamante. O detalhe da figura mostra o pico onde se realizou uma varredura lenta entre 42 e 46 graus, visando medir o tamanho de cristalito, usando a equação de Scherrer (equação 3.2). O tamanho de cristalito medido foi de 30nm.

A Figura 4.2 mostra as micrografias obtidas por MEV do pó de diamante como recebido (Figura 4.2a), que foi utilizado na obtenção dos compósitos de alumina-diamante, do mesmo pó moído em moinho de alta energia por 6 horas (Figura 4.2b), e do pó após desaglomeração em moinho planetário por 1h (Figura 4.2c). Observa-se na micrografia 4.2b a existência de muitos agregados formados durante a moagem. Esses aglomerados evidenciam a necessidade de uma desaglomeração do pó antes de ser adicionado na matriz de alumina. As desvantagens da utilização da moagem de alta energia são: dificuldade de obtenção de pós de alta pureza e formação de agregados durante a moagem e também devido à compactação dos pós que ocorre devido ao impacto entre os meios de moagem, exigindo operações adicionais de lixívia e cominuição durante etapas subseqüentes do processamento dos pós. Essas etapas são essenciais para obtenção de pós livres de ferro, oriundos da contaminação do frasco e meios de moagem e para uma boa dispersão desses pós em uma matriz [22, 25].

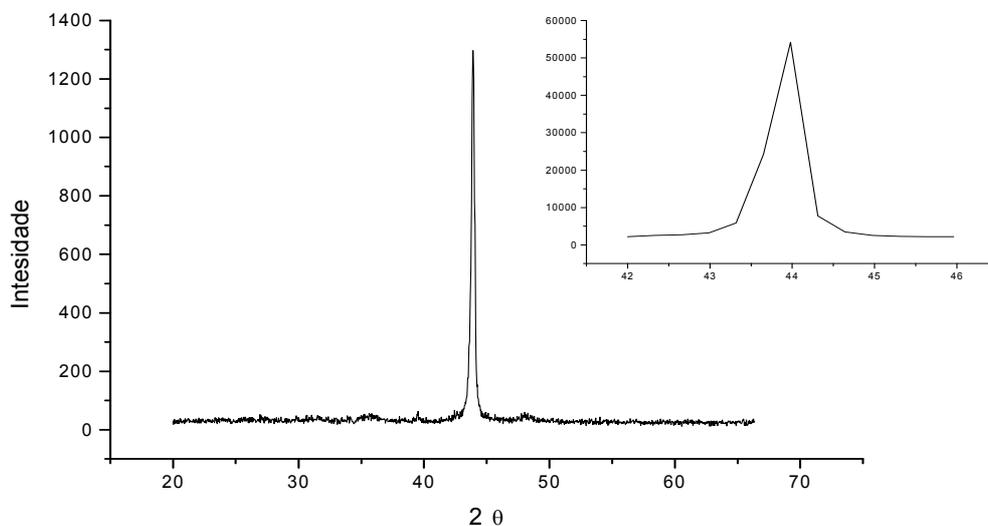


Fig. 4.1 Difratoograma de raios-x do pó de diamante moído em moinho de alta energia.

A Figura 4.3 mostra a micrografia obtida por MET do pó de diamante moído por 6 horas em moinho de alta energia e após desaglomeração em moinho planetário. Essa micrografia confirma o tamanho de cristalito medido por difração de raios-X. Os resultados obtidos tanto por DRX como MET confirmam que a moagem de alta energia é eficiente para a obtenção de pós nanométricos de diamante, usando tempo de moagem de 6h.

4.2 Caracterização dos corpos de prova sinterizados sem pressão

Após mistura do pó de diamante como recebido e do pó de diamante moído em moinho de alta energia, desaglomerado e lixiviado, os corpos de prova foram conformados na forma de pastilha. A Tabela 4.1 mostra os valores de densidade a verde (%DT) da alumina e da alumina contendo 5% peso de diamante micrométrico e alumina contendo 5% peso de diamante nanométrico.

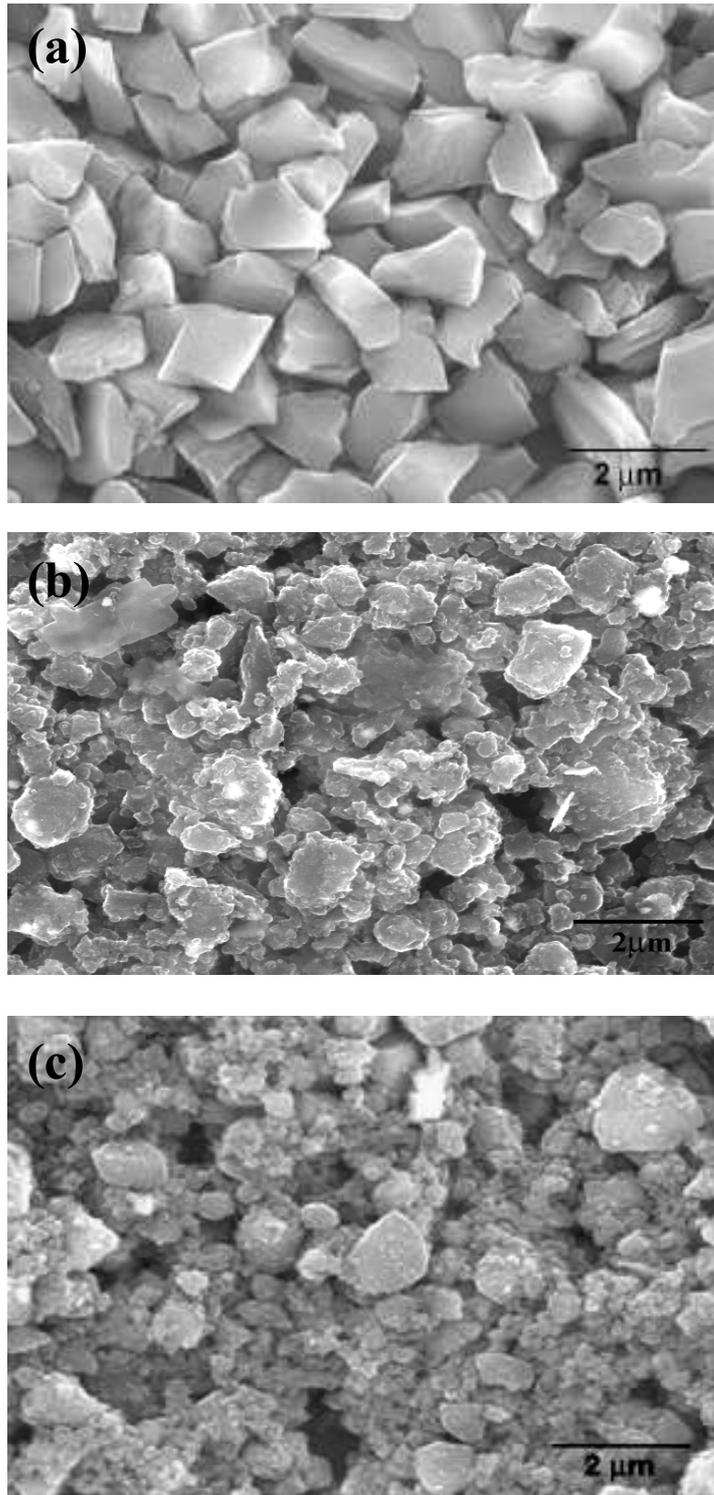


Figura. 4.2 Micrografias obtidas por MEV do pó de diamante: (a) como recebido; (b) moído em moinho de alta energia por 6 horas e (c) após desaglomeração em moinho planetário por 1h.

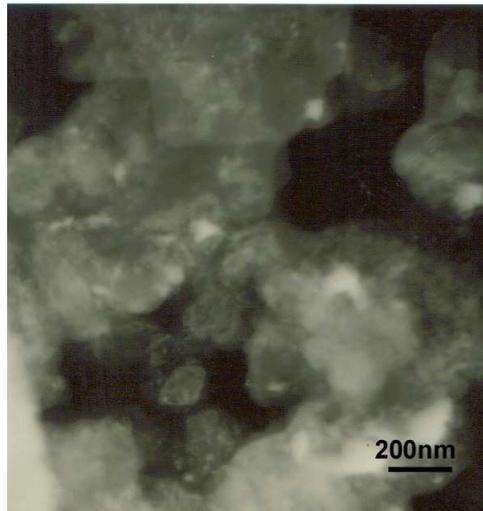


Fig. 4.3 Micrografia obtida por MET do pó de diamante, moído por 6 horas.

Tabela 4.1 Densidade a verde da alumina, alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas e alumina contendo 5% em peso de inclusões nanométricas

Densidade a verde	Alumina	Alumina - 5% diamante micro	Alumina - 5% diamante nano
%DT	58,0 ± 0,2	58,0 ± 0,1	61,0 ± 0,1

A sinterização de alumina seguiu a temperatura adotada anteriormente em outros trabalhos [72,73]. Essa temperatura foi baseada na taxa de retração linear em função da temperatura, usando taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C, conforme mostra a Figura 4.4. É possível observar que a taxa máxima de retração para a alumina pura ocorre a 1400°C.

Uma vez determinada a temperatura em que ocorre a taxa máxima de retração, amostras de alumina foram sinterizadas sem pressão a 1400°C por duas horas com patamar intermediário de 1050°C por duas horas. Esses parâmetros de sinterização foram utilizados visando uma maior densificação [26].

Para a sinterização das amostras de alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas e nanométricas de diamante, usou-se duas temperaturas diferentes. A Tabela 4.2 mostra os valores de densidade encontrados para esses sistemas.

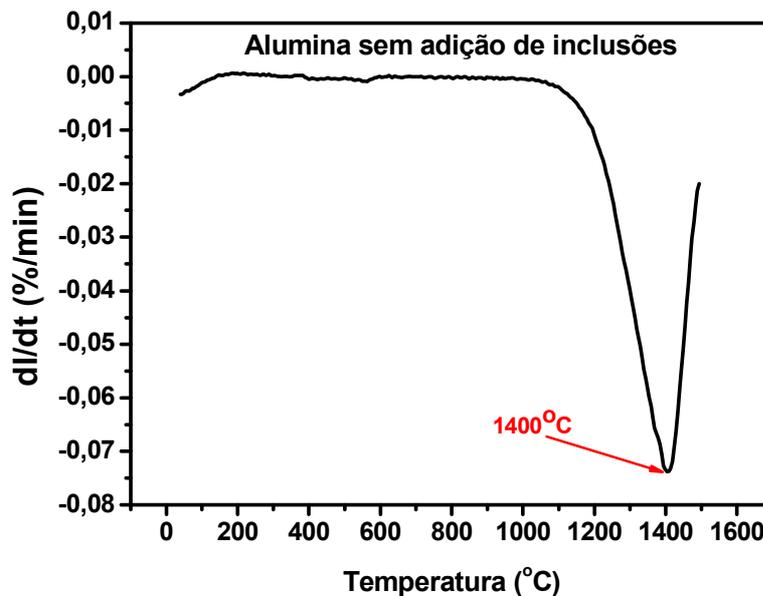


Figura 4.4 Taxa de retração linear em função da temperatura para a alumina sem adição de inclusões com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1550°C.

Tabela 4.2. Densidade aparente (%DT) das amostras de alumina, alumina-contendo 5% em peso de inclusões nanométricas de diamante e alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas.

amostras	Temp. de sinterização	Densidade aparente (%DT)
Alumina	1400	98.7 ± 0.2
Alumina/diamante nano	1500	80.1 ± 0.3
	1550	80.4 ± 0.3
Alumina/diamante micro	1500	94,0 ± 0.6
	1550	96.0 ± 0.5

4.3 Caracterização dos corpos de prova sinterizados com pressão

Como os corpos de prova dos nanocompósitos apresentaram baixa densidade, tentou-se sinterizar com pressão esse material. Também sinterizou-se com pressão o compósito visando uma comparação. A Tabela 4.3 mostra os valores de densidade aparente, dados em porcentagem de densidade teórica para as amostras de alumina, alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas e alumina contendo 5% em peso inclusões nanométricas. Comparando os resultados encontrados com os sinterizados sem pressão, observa-se que os valores do nanocompósito apresentaram um aumento na densidade, mas esse aumento não foi suficiente para a obtenção de nanocompósitos densos que apresentassem características adequadas para a caracterização mecânica. Os compósitos apresentaram um aumento muito pequeno de densidade sendo que optou-se por caracterizar mecanicamente somente os compósitos sinterizados sem pressão.

Tabela 4.3. Densidade aparente (%DT) das amostras de alumina contendo 5% em peso inclusões nanométricas de diamante e alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas.

amostras	Temp. de sinterização (°C)	Densidade aparente (%DT)
Alumina/diamante nano	1500	91.4 ± 0.2
Alumina/diamante micro	1500	96.7 ± 0.2

A Figura 4.5 mostra o difratograma de raios-X da amostra de alumina contendo 5% em peso de inclusões nanométricas de diamante, sinterizada com pressão. Observa-se que as fases foram mantidas após sinterização. Análise de difração de raios-X também foram realizadas tanto para os nanocompósitos quanto para os compósitos sinterizados sem pressão e observou-se que os difratogramas apresentaram as mesmas fases presentes mostradas na Figura 4.5.

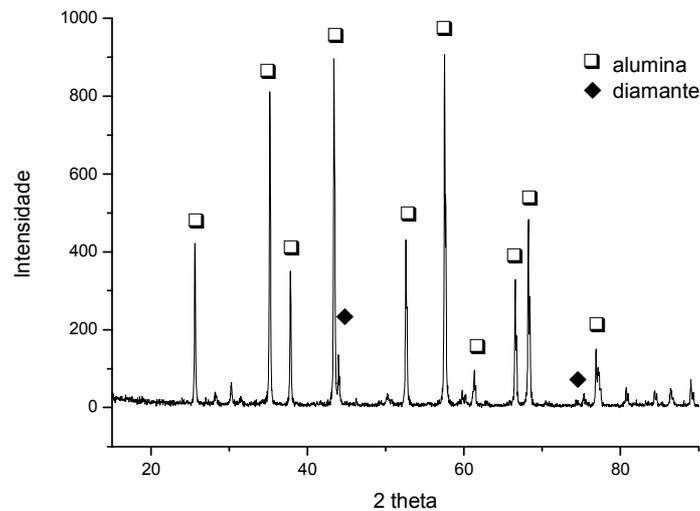


Figura 4.5 Difratoograma de raios-x do nanocompósito de alumina-diamante sinterizado com pressão.

4.4 Caracterização Mecânica

4.4.1 Ensaio de Microdureza Vickers

A Figura 4.6 apresenta os valores de microdureza Vickers da alumina, alumina contendo com 5% em peso de inclusões nanométricas de diamante e alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas de diamante. Pode-se observar que os valores de microdureza tanto do compósito quanto do nanocompósito estão bem abaixo dos valores encontrados para a alumina. Uma possível explicação para esses baixos valores é a alta porosidade presente, principalmente para os nanocompósitos.

4.4.2 Ensaio de Compressão Diametral

Os valores de resistência à compressão diametral foram obtidos conforme descrito no item 2.11.1 e calculados conforme equação 2.1 e são apresentados na Figura 4.7. Observa-se que os valores encontrados seguiram a mesma tendência dos ensaios de microdureza, ou seja, os valores

encontrados para o compósito e para o nanocompósito estão bem abaixo dos valores encontrados para a alumina.

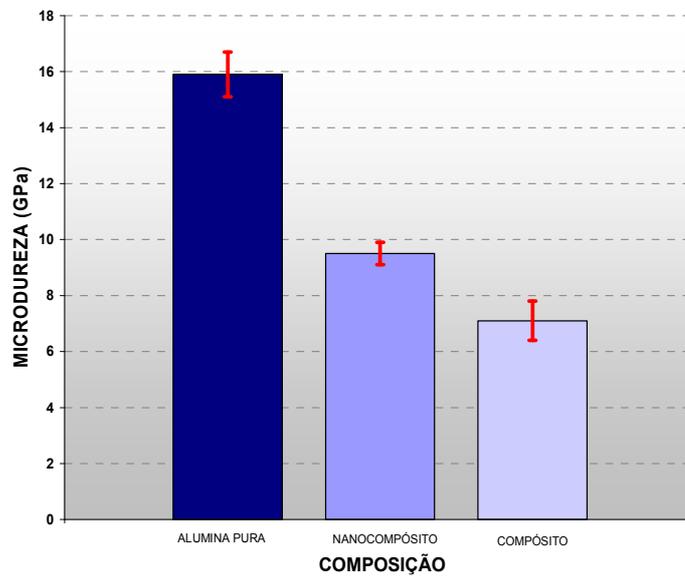


Figura 4.6 Microdureza Vickers das amostras de alumina, do compósito e do nanocompósito de alumina-diamante.

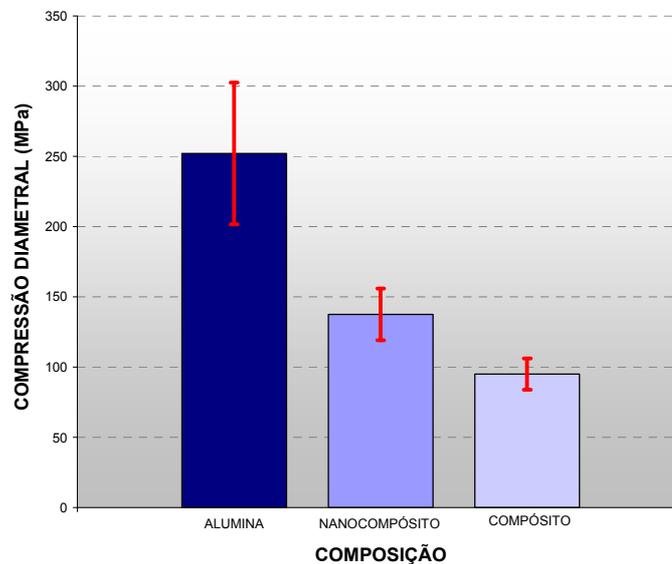


Figura 4.7 Compressão diametral das amostras de alumina, do compósito e do nanocompósito de alumina-diamante.

4.5 Ensaio de Desgaste

A Figura 4.8 apresenta os valores de taxa de desgaste obtidos experimentalmente através do procedimento descrito no item 3.11.2 e calculados através da equação 2.6, para a alumina, o nanocompósito e o compósito de alumina-diamante. A alumina pura apresentou um valor de taxa de desgaste de $2,783 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, enquanto a do nanocompósito apresentou um valor bem menor: $0,949 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Já o compósito apresentou um valor intermediário: $1,271 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, mas levando em consideração o desvio, o compósito e o nanocompósito apresentaram valores muito próximos. Os valores apresentados evidenciam um melhor desempenho quanto ao desgaste para os nanocompósitos. Esse comportamento pode estar relacionado à teoria que sugere que inclusões nanométricas dificultam o arrancamento de grãos durante o desgaste superficial [14] e também a alta dureza do diamante.

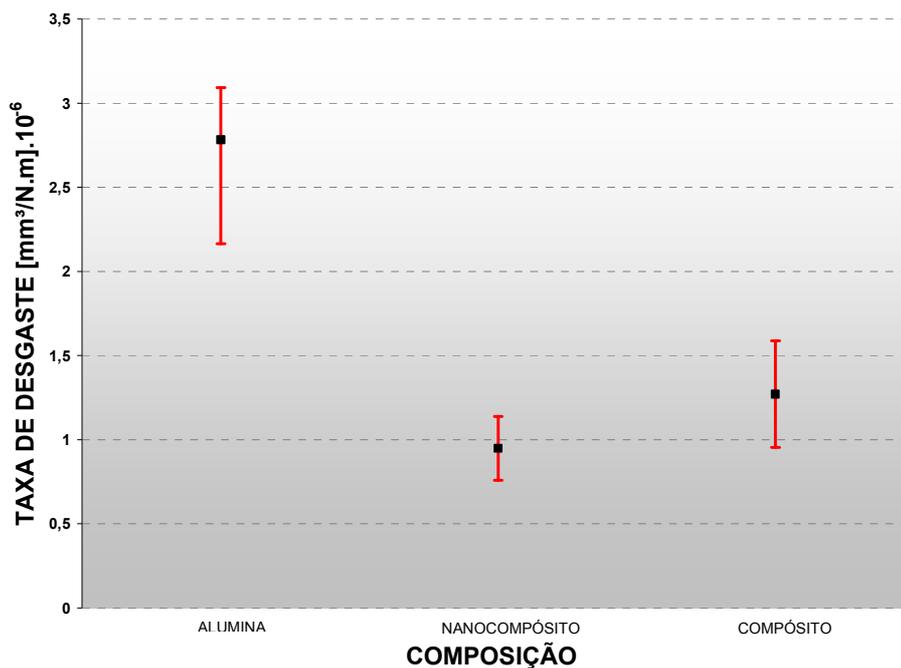


Figura 4.8 Taxa de desgaste das amostras de alumina, do compósito e do nanocompósito de alumina-diamante.

4.6 Caracterização Microestrutural

A Figura 4.9 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da alumina (a), alumina contendo 5% em peso de inclusões nanométrica de diamante, sinterizada sem pressão (b) e com pressão (c) e alumina contendo 5% em peso de inclusões micrométricas sinterizada sem pressão (d) e com pressão (e). Comparando o tamanho de grãos da matriz observa-se que a alumina pura está praticamente do mesmo tamanho do nanocompósito sinterizado com pressão, enquanto que no nanocompósito sinterizado sem pressão ocorreu aumento do tamanho de grãos da matriz e esse aumento foi maior para o compósito. Vale salientar que a temperatura de sinterização usada para o nanocompósito e para o compósito foi maior do que a da alumina pura em função da dificuldade de sinterização desses materiais [75].

A Figura 4.10 (a) mostra a micrografia do mesmo nanocompósito (sinterizado com pressão), apresentado na Figura 4.9 (c), usando um aumento maior. Observa-se que houve a formação de uma fina camada de material que envolvia as partículas de diamante. Essa camada pode ter sido formada pela não eliminação total do ferro, oriundo do processo de moagem de alta energia dos pós de diamante, ou por uma possível oxidação das partículas do diamante durante o processo de sinterização, pois também foi detectada nos compósitos, mas em pequena quantidade, tanto nos sinterizados com pressão, Figura 4.10 (b), como nos sinterizados sem pressão, Figura 4.10 (c).

Mesmo os compósitos e nanocompósitos apresentando essa fina camada envolta das partículas de diamante, os valores de desgaste encontrado foram superiores aos da alumina pura. Esses valores evidenciam que o compósito e o nanocompósito alumina-diamante podem ser utilizados onde exige-se alta resistência ao desgaste, mas onde não são solicitados mecanicamente.

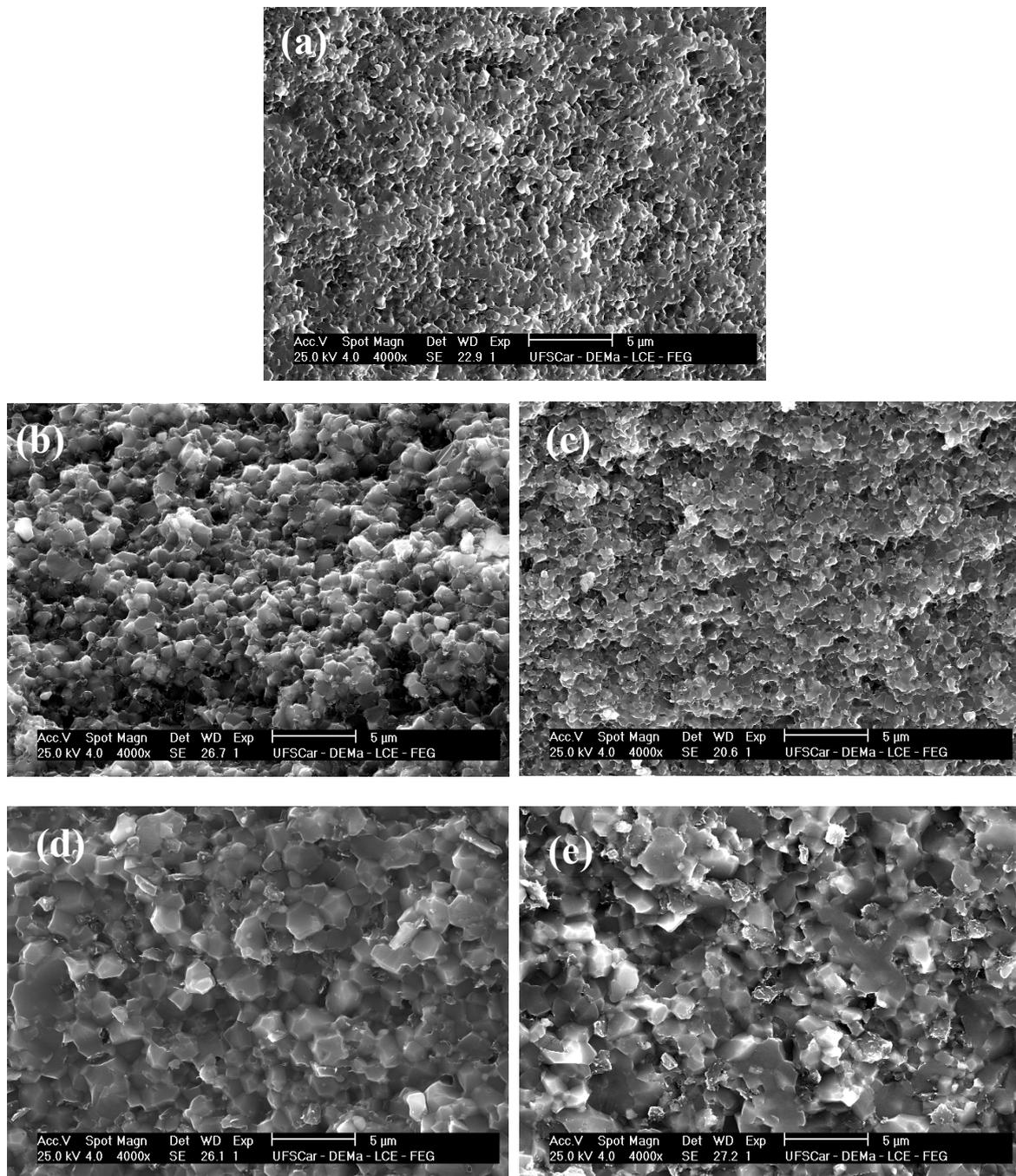


Figura 4.9 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da alumina (a), nancompósitos de alumina-diamante, sinterizada sem pressão (b) e com pressão (c) e compósito de alumina-diamante sinterizado sem pressão (d) e com pressão (e).

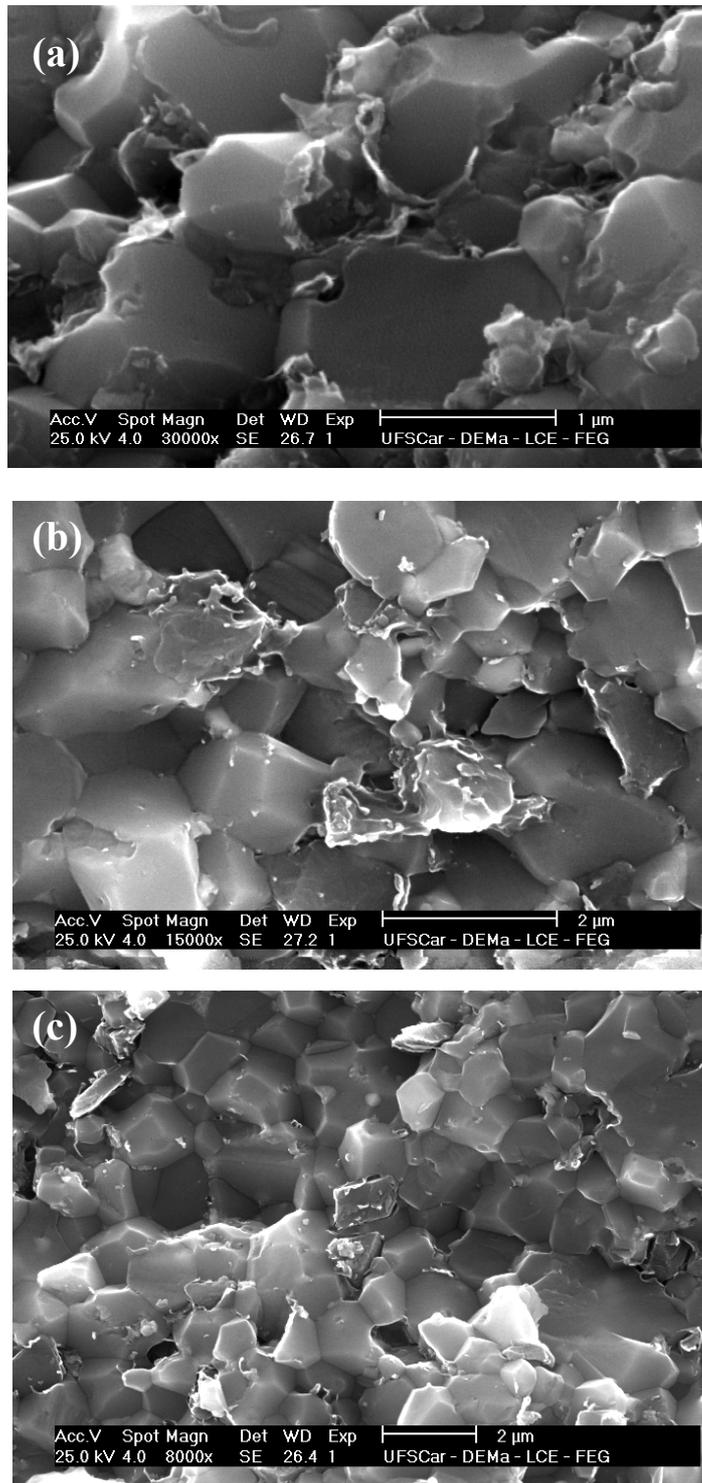


Figura 4.10 Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do nanocompósito sinterizado com pressão (a), compósito sinterizado com pressão (b) e compósito sinterizado sem pressão (c).

5. Conclusões

- Através da medida do tamanho do cristalito, pode-se comprovar a eficiência da moagem de alta energia na produção de pós de diamante nanométrico;
- Análise microestrutural dos pós nanométricos de diamante, mostrou a formação de agregados, necessitando de uma desaglomeração antes da mistura com os pós de alumina;
- Os valores de densidade a verde para a alumina pura e alumina com inclusões micrométricas de diamante são praticamente iguais. Para a alumina com inclusões nanométricas de diamante, o valor da densidade a verde é ligeiramente superior;
- Os valores de densidade aparente para os nanocompósitos de alumina-diamante, sinterizados com e sem pressão foram muito baixos;
- As inclusões de diamante tanto nanométricas quando micrométricas não influenciaram no crescimento de grãos da matriz em sua volta;
- Os valores de microdureza e compressão diametral dos compósitos e nanocompósitos foram inferiores aos valores da alumina;
- A resistência ao desgaste dos compósitos e nanocompósitos são superiores ao da alumina;
- Houve formação de uma fina camada em volta das inclusões de diamante tanto para o compósito quanto para o nanocompósito sinterizado com e sem pressão.
- Os valores de resistência ao desgaste encontrados tanto para o compósito quanto para o nanocompósito evidenciam que esses materiais podem ser utilizados onde exige-se alta resistência ao desgaste e baixa sollicitação mecânica.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Análise da superfície de desgaste dos corpos de prova ensaiados, visando um entendimento dos mecanismos envolvidos;
- Obtenção de pós nanométricos de diamante para a produção de nanocompósitos, usando moagem de alta energia, evitando uso de frasco de aço.
- Obter e caracterizar quanto ao desgaste os compósitos e nanocompósitos de alumina-diamante sinterizados com pressão.
- Aprofundar estudo de entendimento da não densificação dos nanocompósitos.

7. Referências Bibliográficas

1. PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 , **Cerâmica 51**, p.8-12, 2005.
2. CONSTANTINO, V. R. L; ARAKI, K; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático; **Química Nova**, V. 25; n. 3; p. 490-498, 2002
3. MAY, P.W. Diamond thin films: a 21st century material. *Phyl. Trans. The Royal Soc. Londres. A.* 358 (2000) 473-475.
4. ALVES, A. R. Crescimento de Diamante CVD por Etapas em Grandes Áreas. **Tese**, Itatiba SP, Universidade São Francisco, 2005.
5. FIELD, J.E. The properties of natural and synthetic diamond (1992) Academic Press.
6. PASOTTI, R.M.R. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas IPEN 1999.
7. ACCHAR, W.; SCHWARZE, D.; GREIL, G. Sintering of Al_2O_3 -NbC composites using TiO_2 and MnO additives preliminary results. **Material Science and Engineering A**, V 351, n 1-2, p. 299-303, 2003.
8. PHILLIPS, D.C.Ed; Kelly, A.; MILEIKO, S.T. Elsevier, Amsterdam, 1983.
9. PALLONE, E.M.J.A. Sinterização de compósitos de matriz cerâmica de alumina e alumina-zircônia com inclusões metálicas de níquel e nióbio. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos, 1995.

10. INOUE, A.; MASUMOTO, T. Nanocrystalline alloys produced by crystallization of amorphous alloys. **Current Topics in Amorphous Materials: Physics and Technology**. Ed. by Y. Sakurai, Y. Masumoto, K. Shirae and K. Suzuki, 1993, pp. 177-184.
11. BROOK, R. J.; MACKENZIE, R.A.D. Nanocomposite Materials **Composite Materials**, p.27-30, 1993.
12. STERNITZKE, M. Review: Structural Ceramic Nanocomposite **J. Europ. Ceram. Soc.**, v. 17, p. 1061-1082, 1997.
13. STEARNS, L.C.; ZHAO, J.; HARMER, M. P. "Processing and Microstructure Developmente in Al₂O₃-SiC Nanocomposites" **J. Europ. Ceram. Soc.**,v. 10, p.473-477, 1992.
14. GREER, A.L. Nanostructured Materials- from fundamentals to applications **Mat. Sci. Forum**, v. 269-272, p. 3-10, 1998.
15. PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA, F. W. J.; TOMASI , R. Ceramic Processing of Nanometric Powder Obtained by Reactive Milling. **Materials Science Forum.**, v. 14, p. 65-70, 2002.
16. SURYANARAYAMA, C. Mechanical Alloying and Milling **Prog. Mat. Sci.**, v. 46, p. 1-184, 2001.
17. NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics- Ceramic Nanocomposites **The Centennial Memorial Issue of the Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99, n. 10, p. 974- 983, 1991.
18. GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. **Nanostructured Materials**, v.6, p. 85-115, 1996.

19. MAYO, M. J. Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles **Int. Mat. Rev.**, v. 41, n.3, p. 85-115, 1996.
20. ZHANG, D. L. Processing of Advanced Materials Using High Energy Mechanical Milling. **Progress in Materials Science**. v. 49, p. 537- 560, 2004.
21. PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA, F, W. J.; TOMASI, R. Synthesis of Al₂O₃-NbC by Reactive Milling and Production of Nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 143- 144, p. 185- 190, 2003.
22. SURYANARAYAMA, C. Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders **Intermetallics**, v. 3, p. 153-160, 1995.
23. TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; HANNAI, D. E.; BOTTA F^o, W. J. Characterization and Sintering of Reactive Milled Powders for Ceramic Matrix Composite **Proceedings of the Fourth International Conference on Composites Engineering**, Icce/4. Big Island of Hawaii, July, p.987-988, 1997.
24. TOMASI, R.; RABELO, A. A.; CHINELATTO, A.S.A.; REIS, L.; BOTTA F^o, W. J. Characterization of High Energy Milled Alumina Powders **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 166-170, 1998.
25. KITAYAMA, M.; PASK, J, A. Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79,n. 8, p. 2003-2011, 1996.
26. CHINELATTO, A. S. A. Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumínio. **Tese**, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2002.
27. HALLORAN, J. W. Role of Powder Agglomerates in Ceramics Processing **Advanced Ceramics**, vol 9, p. 67-75.

28. LANGE, F. F. Sinterability of Agglomerated Powders **J. Am. Ceram. Spc.** v. 67, n. 2, p. 83-89, 1984.
29. REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2nd edition. New York, Ed. John Wiley & Sons, 1995.
30. 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.
31. ALBERTO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento da Cavidade do Molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23- 28, 2000.
32. GERMAN, R. M. "Sintering: Theory and Practice" John Wiley & Sons, New York, 1996.
33. GROZA, J. R. Nanosintering **Nano. Mat.**, v. 12, p. 987-992, 1999.
34. SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models- I- Densification **Pow. Met. Int.**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.
35. JEONG, Y.K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN, P.E.; NIHARA, K. Effect of Milling Conditions on the Strength of Alumina – Silicon Carbide Nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 1307-1309, 1999.
36. STERNITZKE, M. Review: Structural Ceramic Nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.** , v. 17, p. 1061-1082, 1997.
37. SATO, E. and GARRY, C. Effect of Powder Granulometry and Pretreatment of Sintering Behaviour of Submicron-grained α Alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** V. 15, p. 9-16, 1995.

38. FERKEL, H. and HELLMIG, R. J. Effect of Nanopowder Deagglomeration on the Densities of Nanocrystalline Ceramics Green Bodies and their Sintering Behavior. **Nanostructured Materials**, v. 11, p. 617-622, 1999.
39. MISHRA, R. S., MUKHERJEE, A. K. Processing of Hard High Toughness Alumina Matrix Nanocomposites. **Mat. Sci. Eng.** v.301, p.97-101, 2001.
40. GROZA, J. R. and DOWDING, R. J. Nanoparticulate Materials Densification. **Nanostructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749-768, 1996.
41. GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 987- 992, 1999.
CHEN, T. W. and WANG, X. H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics Without Final Stage Grain Growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
42. MERKERT, P.; HAHN, H. and RODEL, J. Sintering Behaviour of Nanocrystalline TiO₂, **J. Mater. Res.**, v. 5, n. 3, p. 609- 614, 1990.
43. CHAIM, R.; BASAT, G.; KATS-DEMYANETS. Effects of Oxide Aditives on Grain Growth During Sintering of Nanocrystalline Zirconia Alloys. **Materials Letters**, v. 35, p. 245- 250, 1998.
44. PORAT, R.; BERGER, S.; ROSEN, A. Dilatometric Study of the Sintering Mechanism of Nanocrystalline Cemented Carbides. **Nano Mater.**, ; v. 7, n. 4, p. 429- 436, 1996.
45. HAHN, H.; LOGAS, J.; AVERBACK, R. S. Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO₂. **J. Mater. Res.**, v. 5, n. 3, p. 609- 614, 1990.
46. KANTERS, J.; EISELE, U.; RODEL, J. Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories. **Acta Mater**, v.48, p.1239- 1246, 2000.

47. KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. Wear Behaviour of Alumina Based Ceramics Cutting Tools on Meachining Steels. **Tribology International**. v. 39, p. 191-197, 2006.
48. LIU, G. J.; QUI, H. B. ; TOOD, R.; BROOK, R. J. and GUO, J. K. Processing and Mechanical Behavior of Al₂O₃/ZrO₂ Nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v. 33, p. 281- 288, 1998.
49. OSIPOV, O.; BOBROVNITCHII, G.; FILGUEIRA, M. Uma Contribuição ao Estudo da Sinterização de Estado Sólido do Diamante. **Cerâmica**. V. 49, n. 311. São Paulo, Julho/Setembro 2003.
50. LOBO B.; CARNEIRO, F.L.; BARCELLOS, A. Resistance a La Traction dês Bétons. Publicação do Instituto Nacional de Tecnologia, 43 p., Rio de Janeiro, 1949.
51. ZHAO M.; LI J. C.; JIANG Q. Hall-Petch Relationship in Nanometer Size Range, **Journal of Alloys and Compounds** v. 361, p. 160- 164, 2003.
52. MERIÇ C.; ATIK E.; ENGEZ T. Experimental Microhardness for AA 1030, Cu, CuSn₇, CuZn₃₀ and 6114 Alloys and a Correlation with the Hall-Petch Relation, **Material Research Bulletin**,v. 34, nº 12/13, p. 2043- 2052, 1999.
53. SCHALCH, M. V. Resistência à Flexão, Resistência à Tração Diametral e Dureza de Sistemas Cerâmicos para Infra-Estrutura. Dissertação de Mestrado em Odontologia, FOAr-UNESP, Araraquara, 2002.
54. PRÖBSTER, L. Compressive Strength of two Modern All-Ceramic Crowns. **Int. J. Prosthodont**, v.5, n. 5, p. 409- 414, Sept./Oct. 1992.
55. HAYDEN, H. W; MOFFATT, W. G; WULFF, J. The Structure and Properties of Materials, vol 3, Willey, 1965

56. KATO, K. Tribology of Ceramics. **Wear**. v. 136, p. 113- 117, 1990.
57. EYRE, T. S. An introduction to Wear. Section 1 : Wear Characteristics of Metals. **American Society for Metals**. p. 1- 10, 1980.
58. EVANS, A.G., MARSHALL, D.B. Wear Mechanism in Ceramics, Fundamentals of Friction and Wear of Materials. **Wear**. p. 439, 1981.
59. BLOMBERG, A.; OLSSON, M.; HOGMARKS, S. Wear Mechanisms and Tribo Mapping of Al₂O₃ and SiC in Dry Sliding. **Wear**, v. 171, p. 77- 89, 1994.
60. XIONG, F.; MANORY, R.R. The Effect of Test Parameters on Alumina Wear Under Low Contact Stress. **Wear**. v. 236, p. 240- 245, 1999.
61. ANDERSSON, P.; BLOMBERG, A. Alumina in Unlubricated Sliding Point, Line and Plane Contacts. **Wear**. v.170, p. 191- 198, 1993.
62. BLOMBERG, A.; OLSSOM, M.; HOGMARK, S. Wear Mechanisms and Tribo Mapping of Al₂O₃ and SiC in Dry Sliding. **Wear**. v.171, p. 77-89, 1994.
63. DUFRANE, K. F. Wear Performance of Ceramics in Ring/Cylinder Application. **Journal American Ceramic Society**, v. 72, n. 4, p. 691- 695, 1989.
64. ZUN GAHR, K. H. Sliding Wear of Ceramic- Ceramic, Ceramic- Steel and Steel- Steel Pairs in Lubricated and Unlubricated Contact. **Wear**, v. 133, p. 1- 22, 1989.
65. PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R.; BOTTA F^o, W. J. Syntesis of Al₂O₃ – TiC by Reactivy Milling. **Materials Science Forum**, v. 346, p. 393- 398, 2000.

66. TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA F^o, W. J. Reactivity in High-Energy Ball Milling Induced Self- Sustaining Reactions. **Materials Science Forum**, v.312- 314, p. 333-338, 1999.
67. CULLITY, B. D. Elements of X- Ray Diffractions, Second Editions , 1978.
68. HAYLES, M. F. Electron Microscopy Course Manual Philips Electron Optic- Eindhoven, 3rd Edition. 1997.
69. JEONG, Y. K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN P. E. D.; NIIHARA, K. Effect of Milling Conditions on the Strength of Alumina- Silicon Carbide Nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, p.1307- 1309, 1997.
70. CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A. and TOMASI, R. Electron Microscopy Analysis of the Initial Stage of Alumina **Acta Microscópica**, Supplement A, p. 405- 406, 2001.
71. Annual Book of ASTM Standards, Advanced Ceramics. V.15, n.1, p.471-478, 2000.
72. GUIMARÃES, F. A. T. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂, Usando Moagem de Alta Energia. Dissertação, Itatiba SP, Universidade São Francisco, 2006.
73. HERNANDES, V. T. Sinterização e Propriedades de Nanocompósitos de Matriz de Alumina. Tese, São Carlos SP, Universidade Federal de São Carlos UFSCar, 2007.

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](#)