



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA - CTG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE FABRICAÇÃO DE FERRAMENTA DE CORTE
EM CERÂMICA BASEADA EM ALUMINA-TITÂNIA REFORÇADA COM ÓXIDO
DE LANTÂNIO**

RECIFE
Julho de 2013

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE FABRICAÇÃO DE FERRAMENTA DE CORTE
EM CERÂMICA BASEADA EM ALUMINA-TITÂNIA REFORÇADA COM ÓXIDO
DE LANTÂNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, no Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, pela aluna Andréa Gonçalves de Sousa, face à exigência acadêmica para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Professor Doutor Yogendra Prasad Yadava

RECIFE
Julho de 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S725e Sousa, Andrea Gonçalves de.
Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em Alumina-Titânia reforçada com óxido de lantânio / Andrea Gonçalves de Sousa. - Recife: O Autor, 2013.
xii, 86 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2013.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Ferramenta de corte em cerâmica. 3. Óxido de titânio e óxido de lantânio. 4. Alumina. I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientador). II. Título.

UFPE

521 CDD (22. ed.)

BCTG/2013-319

“ESTUDO DA VIABILIDADE DE FABRICAÇÃO DE FERRAMENTA DE CORTE
EM CERÂMICA BASEADA EM ALUMINA-TITÂNIA REFORÇADA COM ÓXIDO
DE LANTÂNIO”

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

PROF. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)

Prof^ª Dr^ª SHEILA ALVES BEZERRA DA COSTA RÊGO (UFPB)

DEDICATÓRIA

Com todo o meu amor, à Mainha.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Telma Assunção, que é a pessoa mais importante da minha vida, e devo tudo a ela, pelo amor incondicional e cuidado, dedicou sua vida para me proporcionar o melhor e se hoje estou aqui obtendo este título é devido a ela.

Ao meu pai (in memoria), José Gonçalves, que sempre que pôde me incentivou e me apoiou, tinha um sonho em ver suas filhas formadas, não pôde em vida, mas de onde estiver, espero que esteja vibrando com as minhas conquistas.

A minha irmã, Andrezza Gonçalves, pelo amor, força, incentivo, paciência, apoio moral, pela edição da dissertação, dos ajustes eternos da referência bibliográfica, por me ouvir em todos os meus bons e maus momentos, por ser além de minha irmã, minha amiga.

A minha vovó, Dedé, que com sua fofura, atenção e amor sempre teve um abraço e um beijo acolhedor, e nunca deixou de vibrar com as minhas conquistas.

A minha tia, Rosa, pelo carinho.

A minha sobrinha linda, Amy, que desde que entrou em minha vida só trouxe alegrias, e me ensinou a forma mais pura de amor, que todas as vezes que pode demonstrou carinho, e esteve ao meu lado com o seu jeito mais genuíno de ser.

Ao meu professor e orientador, Prof. Yadava, pelo conhecimento, pela paciência, por acreditar no meu potencial, pelo apoio que deu na realização desse trabalho, e que sempre me ajudou e me orientou, desde na época de graduação, na iniciação científica, sempre atencioso e com palavras sábias.

Aos Professores do DEMEC, pelo conhecimento e ajuda sempre que foi solicitada, em especial ao Prof Tiago Rolim e Prof Oscar que tiveram contribuição direta na realização deste trabalho.

Aos amigos e técnicos de laboratório, Janaína, Ivaldo, Diniz, Orlando pelas análises realizadas e por sempre estarem disponíveis para me ajudar quando os solicitei.

Ao Professor Pedro Guzzo, e o Departamento de Engenharia de Minas, pela realização de algumas análises.

Ao amigo Adriano César, pelo carinho e ajuda na tradução.

Ao amigo Bruno Santos e ao Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Processo Catalítico-LPC, pelo apoio e disponibilização do equipamento necessário para realização deste trabalho.

Aos amigos de laboratório: Bruna Constantino, Juliana Carvalho, Natiele David e Sheila Alves.

Aos amigos do mestrado: Thales Augusto, Bruna Nayara, Graziela Melo, Karla Carolina, Luciana Bezerra e Alexandre Douglas pela ajuda e pelos momentos compartilhados nesta trajetória.

Aos meus amigos: Leandro Paulo, Sueny Carla, Dione, as gêmeas Gabriella e Gabrielle Cavalcanti, Victor e Allison, Junior Edmilson, Anderson, Fernando Luiz e Renata Neri por estarem presentes em minha vida, compartilhando minhas conquistas, pelo nosso amor vivido e compressão da minha ausência nesses últimos meses de finalização do mestrado, amo vocês.

Ao DEMEC pela oportunidade e conhecimentos.

Ao CNPq pelo financiamento e apoio às pesquisas desenvolvidas durante estes dois anos.

A PROPESq pelo apoio aos eventos científicos.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para essa conquista.

“(...) qualquer um, independente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na vida, fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do cotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas, a si próprias por violência se retirassem de malhas ou prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer (...)”

José Saramago

RESUMO

Este trabalho consta de um estudo sobre a viabilidade de fabricação de uma ferramenta de corte feita em cerâmica baseada em óxido de alumínio com reforço de óxido de titânio e lantânio. As propriedades mecânicas das cerâmicas de alumina são melhoradas com adição de alguns constituintes, como óxido de cromo, titânio e níquel, estas possuem alto grau de dureza, resistência ao desgaste e excelente estabilidade química. Estudos realizados anteriormente mostram que elementos de terras raras auxiliam a sinterização da Al_2O_3 , como resultado, as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas são visivelmente melhoradas. No presente trabalho, foram avaliadas as propriedades dos compósitos cerâmicos produzidos à base de Al_2O_3 reforçadas com 35% em peso de TiO_2 , e 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% de La_2O_3 , para uso como ferramenta de corte, bem como, o estudo de suas características microestruturais e das propriedades mecânicas. Os compósitos cerâmicos foram produzidos por processo termo-mecânico. Observou-se através dos resultados de DRX após a sinterização que nenhuma nova fase foi formada, além das características dos óxidos precursores. De acordo com o resultado de ATP antes e após moagem de 24 horas, observou-se redução do diâmetro médio de partícula de 95,25%, o que se mostrou adequado para melhor sinterização dos compósitos, visto que esta diminuição aumenta a velocidade de reação da matéria prima durante a queima. ATD nos mostrou a estabilidade dos compósitos estudados a partir da temperatura de 460°C, significando que não apresentará mais mudanças de fases. Os resultados obtidos através da MEV mostraram-se satisfatório no que diz respeito à boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partícula. As amostras com 1,0% e 1,5% de La_2O_3 tiveram melhores resultados no que tange esses aspectos. De acordo com os resultados de microdureza vickers observou-se que a amostra com 1,5% de La_2O_3 , apresentou melhores resultados de dureza.

Palavra-chave: *ferramenta de corte em cerâmica, óxido de titânio e óxido de lantânio, alumina.*

ABSTRACT

This work is a study on the feasibility of the manufacture of a cutting tool made out of ceramics based on aluminum oxide with titanium and lanthanum oxide. The mechanical properties of alumina ceramics are improved with a few constituents such as chrome, titanium and nickel oxide, which possess a high degree of hardness, wear resistance and excellent chemical stability. Studies made formerly show that rare earth elements contribute to the sintering of Al_2O_3 , as a result, the physical and mechanical properties of ceramics are visibly improved. The following work, the properties of ceramic composites produced based on Al_2O_3 reinforced with 35% of weight of TiO_2 , and 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5% and 2,0% of La_2O_3 , were evaluated for the usage as a cutting tool, and also, the study of its microstructural characteristics and of mechanical properties. The ceramics composites were produced by thermo-mechanical process. It was observed through the results of XRD after sintering that no new phases were formed aside from the characteristics of the oxide precursors. According to the PSD results before and after the 24 hour grinding, a 95,25% reduction of the medium diameter was observed, which proved adequate for the sintering of the composites, since this reduction increased the speed of reaction of the matter during the burning. DTA revealed a stability of the composites studied from 460°C, which means it would not manifest any phase shift. The results obtained through the SEM were satisfactory concerning the good distribution and homogeneity of the particles' size. The samples of 1,0% and 1,5% of La_2O_3 had the best results in regards to this aspects. According to the results of the Vickers Microhardness it was observed that the sample of 1,5% of La_2O_3 , presented the best hardness results.

Keywords: *ceramic cutting tool, titanium oxide and lanthanum oxide, alumina.*

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS

Figura 2.1 -	Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.	7
Figura 2.2 -	Os principais fatores que afetam a vida útil da ferramenta de corte, em condições de "estado estacionário" de corte.	13
Figura 2.3 -	Vida da ferramenta, em cm^3 de material removido, em função da velocidade de corte.	17
Figura 2.4 -	Classificação de ferramenta em corte de cerâmica.	19
Figura 2.5 -	Comparação de materiais de ferramenta de corte.	23
Figura 2.6 -	Arranjo da célula da alumina.	24
Figura 2.7 -	Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (A), anatase (B), broquita (C).	25
Figura 2.8 -	Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 , as esferas azuis representam átomos de lantânio e vermelhos átomos de oxigênio.	27
Figura 2.9 -	Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.	34
Figura 2.10 -	Sinterização em estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização, grãos delimitados por um contorno.	35
Figura 2.11 -	Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário, (d) estágio final (adaptada).	36
Figura 2.12 -	Representação esquemática da transferência de massas, num modelo esférico de partículas, durante a sinterização.	38
Figura 2.13 -	Estágio inicial da sinterização por difusão.	40
Figura 2.14 -	Tipos de mudança dos poros.	42

Figura 3.1 - Balança analítica.	43
Figura 3.2 - Moagem. (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bolas, com bolos de alumina, (b) Moinho de bola,	44
Figura 3.3 - Desenho esquemático do moinho de bola utilizado.	45
Figura 3.4 - Esquema do comportamento da amostra durante análise ATD.	47
Figura 3.5 - Exemplo de curva típica de ATD (a) Variação da capacidade calorífica, (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica.	48
Figura 3.6 - Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM.	49
Figura 3.7 - Prensa Hidráulica (Schwing Siwa, Modelo Art6500089).	50
Figura 3.8 - Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.	51
Figura 3.9 - Diagrama esquemático de difração de um cristal.	52
Figura 3.10 - Penetrador e impressão Vickers.	54
Figura 3.11 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.	55
Figura 4.1 - Difratoograma do Al_2O_3 .	56
Figura 4.2 - Difratoograma do TiO_2 .	57
Figura 4.3 - Difratoograma do La_2O_3 .	57
Figura 4.4 - Distribuição granulométrica para alumina padrão antes e depois da moagem.	58
Figura 4.5 - Resultados dos ATD. (a) Amostra A com 0,0% de La_2O_3 , (b) Amostra B com 0,5% de La_2O_3 , (c) Amostra C 1,0% de La_2O_3 , (d) Amostra D 1,5% de La_2O_3 , (e) Amostra E 2,0% de La_2O_3 , (f) Todas as amostras.	59-62

- Figura 4.6** - Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas. (a) Amostra A com 0,0% de La₂O₃, (b) Amostra B com 0,5% de La₂O₃, (c) Amostra C 1,0% de La₂O₃, (d) Amostra D 1,5% de La₂O₃, (e) Amostra E 2,0% de La₂O₃. 63-65
- Figura 4.7** - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x. (a) Amostra A com 0,0% de La₂O₃, (b) Amostra B com 0,5% de La₂O₃, (c) Amostra C 1,0% de La₂O₃, (d) Amostra D 1,5% de La₂O₃, (e) Amostra E 2,0% de La₂O₃. 66-68
- Figura 4.8** - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x. (a) Amostra A com 0,0% de La₂O₃, (b) Amostra B com 0,5% de La₂O₃, (c) Amostra C 1,0% de La₂O₃, (d) Amostra D 1,5% de La₂O₃, (e) Amostra E 2,0% de La₂O₃. 69-71
- Figura 4.9** - Resultado de microdureza vickers na rota 1 de sinterização, 1300°C por 24 horas. 72
- Figura 4.10** - Resultado de microdureza vickers na rota 2 de sinterização, 1390°C por 24 horas. 73
- Figura 4.11** - Resultado de microdureza vickers na rota 3 de sinterização, 1390°C por 40 horas. 73
- Figura 4.12** - Comparação dos resultados de microdureza vickers nas três diferentes rotas de sinterização. 74

TABELAS

- Tabela 2.1** - Estágios da sinterização do estado sólido. 36
- Tabela 3.1** - Porcentagem de óxidos. 43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A.C – Antes de Cristo
- ATD – Análise Térmica Diferencial
- ATP – Análise de Tamanho de Partícula
- CBN – Nitreto de Boro Cúbico
- CMC – Compósitos de Matriz Cerâmica
- CNC – Comando Numérico Computadorizado
- DRX – Difração de Raio-X
- DTA – Differential Thermal Analysis
- HRC – Dureza Rockwell C
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PA – Pureza Analítica
- PCD – Diamante Policristalino
- PSD – Particle Size Distribution
- SEM – Scanning Electron Microscopy
- XRD – X-Ray Diffraction

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo Geral	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Materiais cerâmicos	5
2.2 Classificação dos materiais cerâmicos	7
2.2.1 Vidros	7
2.2.2 Vidrocerâmicas	7
2.2.3 Produtos à base de argila	8
2.2.4 Refratários	9
2.2.4.1 Refratários de Argila	9
2.2.4.2 Refratários à Base de Sílica	9
2.2.4.3 Refratários Básicos	10
2.2.4.4 Refratários Especiais	10
2.2.4.5 Abrasivos	10
2.2.5 Cimentos.....	11
2.2.6 Cerâmicas Avançadas.....	11
2.3 Ferramenta de corte.....	12
2.4 Materiais para ferramenta de corte.....	13
2.4.1 Aços carbono	14
2.4.2 Aços rápidos.....	15
2.4.3 Metal duro	16
2.4.4 Cerâmicas.....	17
2.4.4.1 Cerâmicas óxidas	19
2.4.4.2 Cerâmicas não-óxidas	21
2.4.5 Ultra duros	21
2.4.6 Diamante.....	22
2.5 Óxido de alumínio.....	23

2.6	Óxido de titânio	24
2.7	Óxido de terra rara	25
2.7.1	Óxido de lantânio.....	26
2.8	Compósitos.....	27
2.9	Processamento de pós cerâmicos.....	28
2.9.1	Moagem	28
2.9.2	Compactação	29
2.9.3	Secagem.....	30
2.9.4	Sinterização.....	31
2.9.4.1	Sinterização em estado sólido.....	35
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Pós cerâmicos utilizados	43
3.2	Método de preparação de materiais cerâmicos.....	44
3.2.1	Moagem em moinho de bolas	44
3.3	Caracterização dos pós e dos compactados	46
3.3.1	Análise térmica diferencial (ATD).....	46
3.3.2	Análise de tamanho de partícula (ATP)	49
3.4	Conformação dos pós cerâmicos	50
3.5	Tratamento térmico	50
3.6	Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas	51
3.6.1	Análise por Difração de Raio-X (DRX).....	51
3.6.2	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.7	Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas.....	53
3.7.1	Microdureza Vickers.....	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	Caracterização dos pós.....	56
4.1.1	Difração de Raio-X (DRX).....	56
4.1.2	Análise do tamanho de partícula (ATP)	58
4.1.3	Análise Térmica Diferencia (ATD)	59
4.2	Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas	62
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	62
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
4.3	Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas.....	71
4.3.1	Microdureza Vickers.....	71

5. CONCLUSÕES.....	75
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

Nas etapas de produção, grande parte de produtos manufaturados, direta ou indiretamente, usa um ou vários processos de fabricação de usinagem mecânica, destacando a importância destes processos no contexto da produção atual onde desempenham um papel fundamental na criação de riquezas [1]. Nestes casos, as especificações de projeto de peças com formas, tamanhos e rugosidades nos mais variados graus de precisão, são obtidas por corte, separação ou através de movimentos relativos entre peça e uma ferramenta que é capaz de satisfazer os desejados requisitos mecânicos, térmicos e químicos envolvidos na ação para a retirada de material.

Uma operação de usinagem pode ser considerada otimizada, quando a escolha do material da ferramenta e as condições de usinagem são determinadas de modo que o custo de operação seja o mínimo, ou seja, quando se obtêm a maior produtividade para a máquina-ferramenta empregada [2].

A falta de material para ferramenta de corte que atenda a todos os tipos de requisitos, com a vida economicamente viável, torna a história do desenvolvimento de processos de fabricação de usinagem fortemente ligada ao desenvolvimento de materiais utilizados para fabricação de ferramentas de corte. A necessidade de melhorar o desempenho tecnológico de operações de usinagem, avaliadas pela vida da ferramenta, forças, potência e acabamento superficial, tem sido reconhecida como um meio para aumentar o desempenho econômico das operações de usinagem. A melhoria contínua do desempenho tecnológico de operações de usinagem foi procurada por meio de pesquisa e desenvolvimento, incluindo os novos e mais resistentes materiais usados para ferramentas, bem como, novos modelos geométricos de ferramentas. [3].

Para a seleção criteriosa do material da ferramenta, uma série de fatores deve ser avaliada, dentre os quais: material a ser usinado, processo de usinagem, condição da máquina operatriz, forma e dimensões da ferramenta, custo do material da ferramenta, condições de usinagem e condições de operação [4].

Novos materiais para ferramentas de corte seguiram a tendência de apresentarem maior dureza e menor tenacidade. A existência de uma diversidade de materiais justifica a dificuldade de reunir em um só todas as propriedades que uma ferramenta de corte ideal requer: elevada dureza, tenacidade, resistência ao desgaste, à compressão e ao cisalhamento, boa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão volumétrica e elevada inércia química. [5]

Não há uma classificação geral de materiais para ferramentas, mas por ordem crescente de dureza pode-se agrupar da seguinte forma: aços carbono, aços rápidos, metal duro, cerâmicas, ultraduro e diamante. A classe mais utilizada na fabricação mecânica é a do metal duro, ultrapassando os aços rápidos, que perderam sua predominância, sobretudo nos últimos anos. Os materiais de maior dureza, tais como os cerâmicos e os ultraduros, estão ganhando lugar em determinadas aplicações. Embora sejam de grande dureza, especialmente a quente, proporcionando velocidades de corte muito elevadas, as cerâmicas são frágeis, possuem baixa tenacidade à fratura e resistência ao choque mecânico e térmico [6].

O material cerâmico possui algumas propriedades que são muito interessantes para uma ferramenta de usinagem, tais como: dureza a quente e a frio, resistência ao desgaste e excelente estabilidade química (pois evita a difusão, o que é muito importante quando se usina em altas velocidades e temperaturas). Nos últimos anos, grande esforço tem sido feito no sentido de aumentar a tenacidade deste material e bons resultados tem sido obtidos.

As ferramentas de cerâmicas podem ser divididas em dois grupos, quais sejam, à base de óxido de alumínio (Al_2O_3 – alumina) e à base de nitreto de silício (Si_3N_4) [4]. Cerâmicas à base de Al_2O_3 podem ser puras ou com adições, as puras são ferramentas basicamente constituídas de finos grãos de Al_2O_3 sinterizados, é comum acrescentar MgO para inibir o crescimento do grão. Outros constituintes, como óxido de cromo, titânio e níquel, são usados para aumentar a resistência mecânica. Estas possuem alto grau de dureza, resistência ao desgaste e excelente estabilidade química, mas deixam a desejar na tenacidade [5].

Alguns estudos relatam que elementos de terras raras funcionam como uma série de aditivos eficazes tendo aplicações difundidas na pesquisa atual de materiais cerâmicos avançados. Eles auxiliam a sinterização da Al_2O_3 , como resultado, as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas são visivelmente melhoradas [7-11]

Para conseguir aliar as propriedades específicas de uma ferramenta de corte para um determinado processo de usinagem é comum desenvolver pesquisas, as quais estudam o comportamento de alguns compósitos cerâmicos. Tais estudos devem partir de cerâmicas de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea, uma vez que influenciam a qualidade do produto final, no caso discutido – ferramenta de corte, cuja fabricação está atrelada a processos onerosos que precisam ser otimizados para que se obtenha melhores desempenhos econômicos.

1.1 Justificativa

No atual cenário industrial, a usinagem é um dos principais processos de produção mecânica, e considerando que durante toda a história da indústria tais processos sempre tiveram grande importância, fatalmente se associa os avanços tecnológicos na área de materiais de corte com os benefícios que tais avanços tem trazido para a manufatura. Os processos produtivos evoluem a cada dia, juntamente com o desenvolvimento de novos materiais e geometria para ferramentas de corte e máquinas mais precisas e eficientes, de modo que desde os primeiros aços ferramentas utilizados até as mais modernas cerâmicas foram feitas várias melhorias, tanto na área científica quanto tecnológica. Muitos destes progressos não seriam alcançados sem estudos na área de materiais e fabricação. Assim é importante a investigação de novos materiais para ferramenta de corte.

Neste contexto, esta pesquisa destina-se ao estudo da viabilidade de fabricação de uma ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

- Investigar a viabilidade de desenvolver uma ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ com aditivo de óxido de terra rara, La_2O_3 por processo termo-mecânico;
- Caracterizar a estrutura dos compósitos cerâmicos por meio das técnicas de difração de raios-x, ATP Laser (análise de tamanho-partícula por laser);
- Sinterizar compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ com aditivo de óxido de terra rara, La_2O_3 na faixa de temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ através de processos de sinterização na fase sólida;
- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ com aditivo de óxidos de terra rara, La_2O_3 ;
- Avaliar se o compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tem propriedades para ser empregado como ferramenta de corte.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais cerâmicos

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado de cozimento [12].

O uso mais familiar da expressão cerâmico é como um adjetivo para designar certos objetos de arte. Para o engenheiro, entretanto, os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas tais como vidros, tijolos, pedras, concreto, abrasivos, vidrados para porcelana, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos, refratários para altas temperaturas e muitas outras. A característica que todos estes materiais tem em comum é que são constituídos por metais e não-metais [13].

As cerâmicas são compostas em sua grande maioria por materiais inorgânicos e não-metálicos. Predominantemente formados entre elementos metálicos e não-metálicos, na maioria das vezes, elas consistem em óxidos, nitretos e carbeto [12], para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente [12].

As ligações iônicas conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta [13], é encontrada sempre nos compostos cuja composição envolve tanto elementos metálicos como elementos não-metálicos, é denominada não-direcional, ou seja, a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor de um íon. As energias de ligação, que variam geralmente na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo), são relativamente grandes, o que se reflete em temperaturas de fusão elevadas. Os materiais iônicos são caracteristicamente materiais duros e frágeis e, além disso, isolantes elétricos e térmicos. Essas propriedades são consequências diretas das configurações eletrônicas e/ou da natureza da ligação iônica [12].

A maioria das cerâmicas são muito duras e possuem ductilidade muito limitada, à temperatura ambiente. Suas resistências à tração são limitadas por fratura frágil, mas sua resistência à compressão é muito elevada [14].

O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas ao longo da seção transversal de um material, em uma direção perpendicular à da carga aplicada. O crescimento da trinca nas cerâmicas cristalinas pode ser tanto transgranular (i.e., através dos grãos) como intergranular (i.e., através dos contornos de grãos); nas fraturas transgranulares, as trincas se propagam ao longo de planos cristalográficos específicos (ou plano de clivagem), que são planos com alta densidade atômica [12].

Os materiais cerâmicos tendem a reter a dureza elevada, a altas temperaturas, de modo que são úteis como materiais refratários, tais como revestimento interior de fornos e como ferramentas de alta velocidade na usinagem de metais [14].

Uma característica importante da indústria cerâmica é que ela é básica para operação de sucesso de muitas outras indústrias. Por exemplo, os refratários são um componente básico da indústria metalúrgica. Abrasivos são essenciais para máquinas ferramentas e indústria automobilística. Produtos de vidros são essenciais para indústria automobilística como também para indústria de arquitetura, eletrônica, e elétrica. Cimentos são essenciais para indústria de arquitetura e construção civil. Várias cerâmicas especiais elétricas e magnéticas são essenciais para o desenvolvimento de dispositivos de controle eletrônico, computadores, e a outros aparelhos. Como aliás, quase todas as linhas de produção industrial, escritório, e casa é dependente de materiais cerâmicos [15].

Isto é, cerâmicas são importantes, primeiro, porque elas compreendem uma grande e básica indústria e, segundo, porque suas propriedades são essenciais para muitas aplicações [15].

2.2 Classificação dos materiais cerâmicos

Boa parte dos materiais cerâmicos se enquadra na classificação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as cerâmicas avançadas, Figura 2.1.

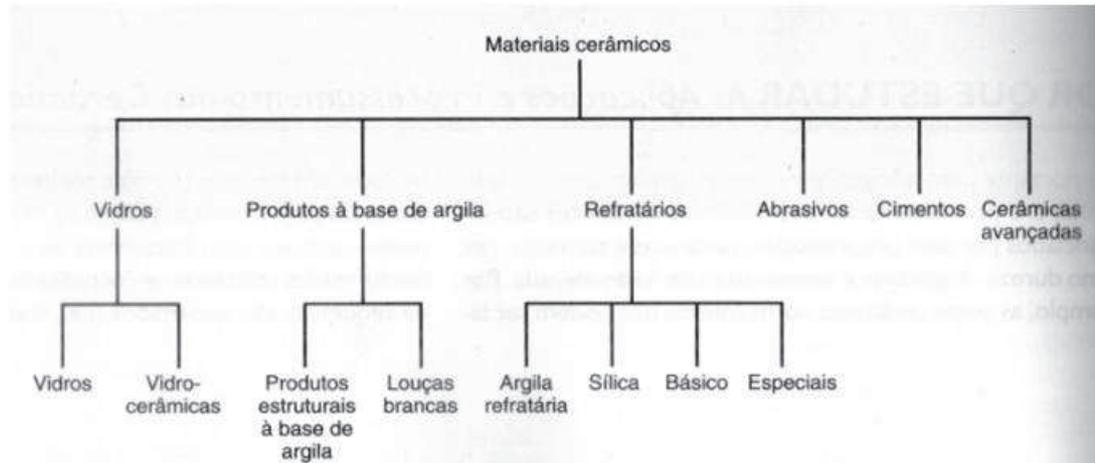


Figura 2.1 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação [12]

2.2.1 Vidros

Fabricação de vidros de silicato é uma arte antiga, constado sua utilização desde a Idade da Pedra, na forma de ocorrência natural, obsidiana [15]

Os vidros são um grupo familiar de cerâmicas; os recipientes, as lentes e as fibras de vidro são aplicações típicas desse grupo. São formados por silicatos não-cristalinos que também contém outros óxidos, especialmente CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 , os quais influenciam as suas propriedades [12].

2.2.2 Vidrocerâmicas

A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não-cristalino em um estado cristalino através de um tratamento térmico apropriado a altas temperaturas. Esse processo é chamado de cristalização e o seu produto é

um material policristalino com grãos finos chamados frequentemente de vidrocerâmica [12].

Os materiais vidrocerâmicos foram projetados para possuir as seguintes características: resistências mecânicas relativamente elevadas; baixos coeficientes de expansão térmica (para evitar choques térmicos); capacidade de utilização em temperaturas elevadas; boas propriedades dielétricas (para aplicações em encapsulamento de componentes eletrônicos); e boa compatibilidade biológica [12].

2.2.3 Produtos à base de argila

A arte de fazer cerâmica queimando argila tem sido praticada desde as primeiras civilizações. De fato, exame de fragmentos cerâmicos tem sido umas das melhores ferramentas dos arqueólogos. Utensílio de argila queimada tem sido encontrado datando aproximadamente 15.000 a.C. e foi bem desenvolvido como um produto industrial no Egito por volta de 5000 a.C [15].

Um das matérias primas cerâmicas que são mais empregadas é a argila. Este ingrediente barato, encontrado na natureza em grande abundância, às vezes, é usado na forma como é extraído, sem nenhuma melhoria na qualidade. Outra razão para sua popularidade reside na facilidade com que estes produtos podem ser conformados; quando misturados nas proporções apropriadas com água, formam uma massa plástica que é muito susceptível à conformação. A peça formada é seca para remover umidade, logo após ela é queimada em alta temperatura para melhorar sua resistência mecânica [12].

A maioria dos produtos baseados em argila cai em duas largas classificações: os produtos estruturais de argila e as louças brancas. Os produtos estruturais de argila incluem tijolos de construção, telhas e tubos de esgoto (manilhas) - aplicações nas quais a integridade estrutural é importante. As cerâmicas de louças brancas se tornam brancas após queima em alta temperatura. Incluídas neste grupo estão a porcelana, olaria (cerâmica de barro), louças de mesa, porcelana chinesa e instalações de encanamento (louças sanitárias). Em

adição à argila, muitos destes produtos também contém ingredientes não-plásticos, que influenciam as mudanças que ocorrem durante os processos de secagem e de queima e as características da peça acabada [12].

2.2.4 Refratários

Uma outra classe importante de cerâmicas, que são utilizadas em grandes quantidade, é a das cerâmicas refratárias. As propriedades relevantes desses materiais incluem a capacidade de suportar temperaturas elevadas sem se fundir ou se decompor e a capacidade de permanecer não-reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. Além disso, a habilidade de proporcionar isolamento térmico é, com frequência, uma consideração importante. Os materiais refratários são comercializados em inúmeras formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Aplicações típicas incluem os revestimentos de fornos para o refino de metais, fabricação de vidros, tratamentos térmicos metalúrgicos e geração de energia [12].

2.2.4.1 Refratários de Argila

As principais matérias-primas dos refratários de argila são argilas refratárias de alta pureza; misturas de alumina e sílica contendo geralmente entre 25 e 45%p de alumina. Os tijolos refratários de argila são usados principalmente na construção de fornos, para confinar atmosferas quentes e para isolar termicamente os elementos estruturais de temperaturas excessivas [12].

2.2.4.2 Refratários à Base de Sílica

A principal matéria-prima dos refratários à base de sílica, algumas vezes denominados refratários ácidos, é a sílica. Esses materiais, bastante conhecidos por sua capacidade de suportar cargas em temperaturas elevadas, são usados comumente nos tetos em arco dos fornos para a fabricação de aços e vidros; nessas aplicações, podem ser atingidas temperaturas tão elevadas quanto 1650 °C (3000 °F) [12]

2.2.4.3 Refratários Básicos

Os refratários ricos em periclásio, ou magnésia (MgO), são denominados básicos; eles também podem conter compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é prejudicial ao desempenho em altas temperaturas desses materiais. Os refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias que contenham concentrações elevadas de MgO e de CaO e encontram uma extensa aplicação em alguns fornos de soleira aberta usados para a fabricação de aços [12].

2.2.4.4 Refratários Especiais

Existem ainda outros materiais cerâmicos que são usados como refratários em aplicações bastante específicas. Alguns desses materiais são óxidos com purezas relativamente elevadas, muitos dos quais podem ser produzidos com poquíssima porosidade. Estão incluídos nesse grupo a alumina, sílica, a magnésia, a berília (BeO), a zircônia (ZrO₂) e a mulita (3Al₂O₃-2SiO₂) [12].

2.2.4.5 Abrasivos

As cerâmicas abrasivas são usadas para desgastar, polir ou cortar outros materiais, que são obrigatoriamente mais moles. Portanto, a principal exigência para esse grupo de materiais é dureza ou a resistência ao desgaste; além disso, um alto grau de tenacidade é essencial para assegurar que as partículas abrasivas não se fraturem com facilidade. Adicionalmente, podem ser produzidas temperaturas elevadas a partir das forças abrasivas de atrito, de tal modo que também é desejável alguma característica refratária. Os diamantes, tanto os naturais quanto os sintéticos, são utilizados como abrasivos; entretanto, eles são relativamente caros. Os cerâmicos abrasivos mais comuns incluem o carbeto de silício (SiC), o carbeto de tungstênio (WC), o óxido de alumínio (Al₂O₃) (ou conrindon) e a areia de sílica [12].

2.2.5 Cimentos

Fabricação de materiais cimentícios é recente, pouco mais de cem anos. Fazendo uma retrospectiva, se sabe que os egípcios usaram cal queimado como argamassa, já os romanos acrescentaram cinzas vulcânicas nessa combinação e criaram o cimento hidráulico natural. Na Inglaterra, por volta de 1750, propriedades hidráulicas de cal argilosas levemente queimadas foram redescobertas, e a partir desta data o processo de fabricação se manteve em sua essência a mesma que utilizamos nos dias de hoje [15].

Vários materiais cerâmicos familiares são classificados como cimentos inorgânicos: cimento, gesso-de-paris e cal, os quais, como um grupo, são produzidos em quantidades extremamente grandes. A característica especial desses materiais é quando são misturados com água eles formam uma pasta que, subsequentemente, pega e endurece. Esse comportamento é especialmente útil no sentido de que estruturas sólidas e rígidas com praticamente qualquer forma podem ser moldadas com rapidez [12].

2.2.6 Cerâmicas Avançadas

Apesar de sua antiguidade, a indústria cerâmica não é um segmento estagnado. Embora, cerâmicas tradicionais conte com um grande volume de materiais produzidos, uma variedade de novas cerâmicas tem sido desenvolvida, chamadas de “cerâmicas avançadas”, que vem crescendo e estabelecendo um papel importante em novas tecnologias de ponta. Em particular, as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, e combinações de propriedades exclusivas das cerâmicas, tem sido exploradas em uma gama de novos produtos, tais: sistemas microeletromecânicos, fibras ópticas, rolamentos de esferas cerâmicas, naves espaciais (isoladores térmicos), encapsuladores de chips eletrônicos de aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, varistores, para-raios, entre outros.

2.3 Ferramenta de corte

Para ser útil uma ferramenta deve ser capaz de resistir às condições particulares de corte para um tempo econômico, o que para os materiais para ferramentas modernas pode ser muito curta, da ordem de poucos minutos, mas durante o qual o material é submetido a condições extremas de tensão e temperatura.

Hoje, na maioria das operações de usinagem, o material da ferramenta tem a forma de pastilhas, cerca de 1-2 cm de diâmetro e cerca de 0,5 cm de espessura, que são presos mecanicamente a um suporte de ferramenta. Com as máquinas-ferramentas de hoje e os materiais de ferramentas de corte, velocidades de até 1000 m/min são possíveis. Profundidades de corte variam de 0,1 mm para operações de acabamento fino até tanto quanto vários mm para cortes de desbaste pesado.

Para manter a forma da aresta de corte, a ferramenta deve resistir à deformação plástica bruta. Uma vez que a borda perde a sua forma, as tensões e as temperaturas sobem progressivamente até ocorrer o colapso ou fratura. É necessário dispor dos materiais de ferramenta, que tenha um limite de elasticidade maior do que a da peça de trabalho-endurecida na temperatura de corte.

Tendo em vista as rigorosas e complexas exigências colocadas sobre os materiais para ferramentas, muitas vezes é dito que o material ideal deve, portanto, ter a dureza do diamante, a tenacidade do aço rápido e a inércia química da alumina. Aço rápido, no entanto, só pode ser utilizado a velocidades lentas de corte, caso contrário, entra em colapso com as elevadas temperaturas que são geradas. Diamante pode ser usado para usinagem de alta velocidade dos materiais não-ferrosos, mas, além de ser caro, tem uma reatividade elevada com metais à base de ferro. Alumina é suscetível a choque térmico e mecânico [16].

2.4 Materiais para ferramenta de corte

A seleção de um material para ser utilizado em uma ferramenta de corte depende de vários fatores:

- Material a ser usinado;
- Natureza da operação de usinagem;
- Condição da máquina operatriz;
- Forma e dimensões da própria ferramenta;
- Custo do material para a ferramenta;
- Emprego de refrigeração ou lubrificação, etc. [17]

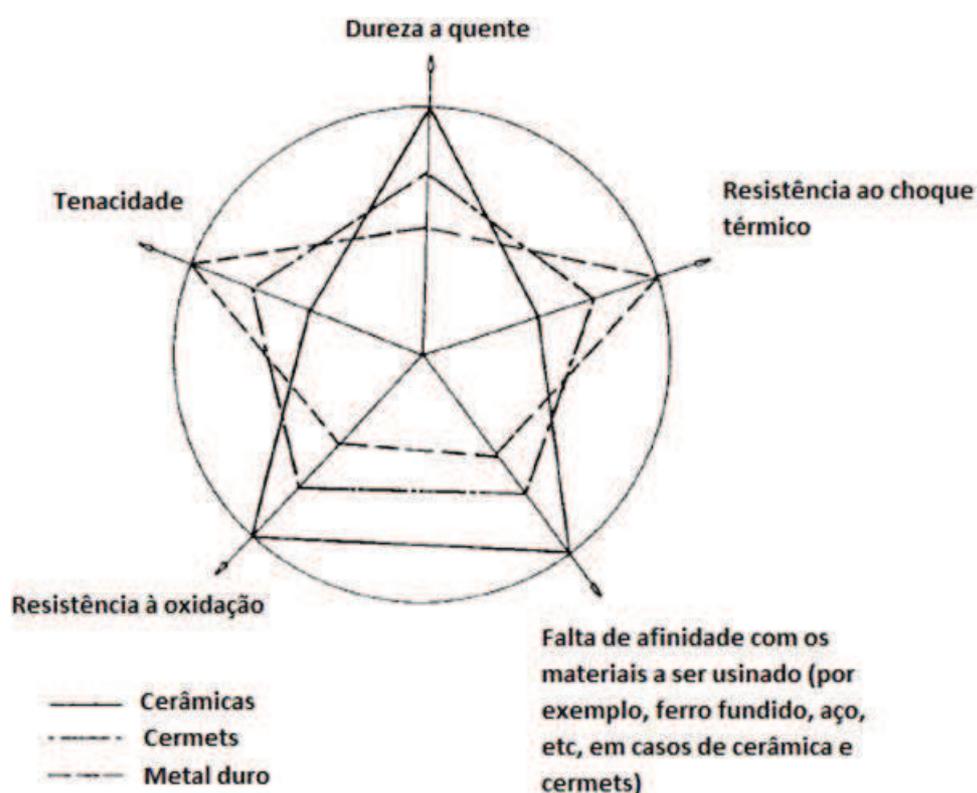


Figura 2.2 - Os principais fatores que afetam a vida útil da ferramenta de corte, em condições de "estado estacionário" de corte [18].

A Figura 2.2 exibe os pontos em um círculo que mostram as cinco qualidades de uma ferramenta de corte ideal, tais: Dureza a quente, Resistência ao choque térmico, Falta de afinidade com os materiais a ser usinado, Resistência à oxidação

e Tenacidade, com os materiais típicos sobrepostos, tais: Cerâmicas, Cermets e Metal duro.

Nesta figura podemos observar que para uma ferramenta de corte ser ideal ela teria que abranger toda a área do círculo abaixo, onde suas extremidades seriam os melhores resultados para Dureza a quente, Resistência ao choque térmico, Tenacidade, Resistência à oxidação e Falta de afinidade com os materiais a ser usinado.

Ainda analisando a Figura 2.2, os materiais Cerâmicos obtêm ótimos resultados quanto a Dureza a quente, Resistência à oxidação e Falta de afinidade, deixando a desejar em Tenacidade e Resistência ao choque térmico.

Os materiais de Metal duro obtêm ótimos resultados quanto a Tenacidade e Resistência ao choque térmico, mas em Dureza a quente, Resistência à oxidação e Falta de afinidade com os materiais a ser usinado ficam a desejar, obtendo o pior resultado entre os três materiais analisados.

Os materiais que são compostos com Cerâmica e Metal, os Cermets, têm resultados intermediários quando comparados aos Materiais Cerâmicos e aos Materiais Metálicos.

Observa-se que a área que compreende os materiais cerâmicos abrangem melhor todas estas características quando comparados aos Cermets e metal duro.

Não há uma classificação geral de materiais para ferramentas. Mas, em vista da ordem crescente de dureza, eles podem ser agrupados da seguinte maneira:

- Aços carbono;
- Aços rápidos;
- Metal duro;
- Cerâmicas;
- Ultraduros e
- Diamante

2.4.1 Aços carbono

Antes de 1870, todos os materiais de ferramentas de torneamento foram produzidos a partir de aços-carbono simples, com uma composição típica de 1% de

carbono e 0,2% de manganês - sendo o restante de ferro. Tal composição significava que tinha uma baixa dureza a quente, não suportava altas temperaturas e usinava a velocidades de corte baixas, em média 5m/min [18].

Os aços carbono apresentavam custo mais baixo que os outros materiais para ferramentas, disponibilidade mais fácil, usinabilidade melhor, fáceis de temperar à dureza máxima, têmpera simples, menos suscetíveis à decarbonetação, soldabilidade maior que a de qualquer outro aço para ferramenta, fáceis de serem endurecidos apenas parcialmente, de modo a terem-se partes duras e resistentes ao desgaste e partes adjacentes moles e mais dúcteis e tenazes, que justificava o porquê desempenhavam papel tão importante na indústria de ferramentas de corte [2].

Em razão da baixa resistência e baixa velocidade de corte utilizável, atualmente os aços ferramenta são raramente utilizados para a usinagem de metais [19].

2.4.2 Aços rápidos

Desenvolvido por F. W. Taylor e M. White, na virada do século XIX, foi o primeiro grande impulso nos materiais de ferramentas. Revolucionou a prática de usinagem naquela época, dando um grande aumento na produtividade. As velocidades de corte puderam ser aumentadas em uma ordem de grandeza em média de 5 m/min com ferramentas de aço carbono, para em média 19 m/min com os aços rápidos, por isso estes levaram este nome. Tem a composição típica de 1,9% de carbono, 0,3% de manganês, 8% de tungstênio, e 3,8% de cromo, sendo o restante ferro. O aço de alta velocidade não era um novo material, mas, basicamente, um processo inovador de tratamento térmico [18].

São aços de alta liga que tem como principais elementos de liga, molibdênio, vanádio, tungstênio, cobalto e cromo. Tem uma dureza de 60 a 70 HRC até aproximadamente 600°C. Assim, tem uma larga aplicação na área de usinagem, especialmente para ferramentas com gumes afiados e pequenos raios de quina,

por exemplo, nas ferramentas de alargamento, brocas espirais, ferramentas de rosqueamento, escareadores, fresas e ferramentas para torneamento, para usinagem interna e sangramento, bem como para acabamento. Um de seus problemas é o aumento da dificuldade de produção das ferramentas de geometria complexa com o aumento do teor dos elementos de liga. Além da limitação no que diz respeito a temperaturas de corte mais elevadas [19].

2.4.3 Metal duro

O metal duro é o material mais largamente utilizado na indústria atualmente, a indústria automobilística consome cerca de 50% das ferramentas de metal duro produzidas no mundo. Metais duros são materiais compostos, constituídos de um ligante metálico dúctil (cobalto ou níquel) e de carbonetos dos metais de transição embutidos no ligante. As vantagens dos metais duros são: uma boa distribuição da estrutura em decorrência do próprio processo metalúrgico de fabricação, dureza elevada, resistência à compressão e resistência ao desgaste a quente. Por exemplo, um metal duro a 1000 °C tem a mesma dureza de um aço rápido a temperatura ambiente. Além disso, existe a possibilidade de obter propriedades distintas nos metais duros pela mudança específica dos carbonetos e das proporções do ligante [19].

Em 1970, era o mais importante material para ferramenta utilizado na indústria, devido à combinação de dureza à temperatura ambiente, dureza a quente, resistência ao desgaste e tenacidade, combinação essa possível de obter-se pela variação da sua composição. É um produto da metalurgia do pó, conhecido também como carboneto de tungstênio sinterizado. Os seus constituintes fundamentais são intimamente misturados na forma de pós e submetidos a um processamento que compreende compressão, sinterização, retificação, etc., resultando em um produto completamente consolidado, praticamente denso e apresentando as características de resistência mecânica, dureza e tenacidade adequadas para emprego em ferramentas de corte [2].

2.4.4 Cerâmicas

Cerâmica, como uma classe de material, sempre teve potencial como ferramenta de corte. As primeiras aplicações industriais modernas de cerâmica como ferramentas de corte ocorreram na década de 1940 [18]. A característica fundamental do material cerâmico é sua boa resistência ao desgaste, resistência ao amolecimento pelo calor às altas temperaturas (dureza a quente), alto ponto de fusão, elevada dureza, estabilidade química, alta refratariedade, resistência à temperatura ambiente, alta resistência à formação de crateras e baixa condutividade térmica [20-22]. Assim, elas podem ser utilizadas a velocidades de corte elevadas, Figura 2.3, sem deformação ou processos de dissolução e desgaste que determinam a vida útil da ferramenta [16], a realização de usinagem em alta velocidade melhora bastante a eficiência do para salvar horas de trabalho, energia e ocupação da máquina [23].

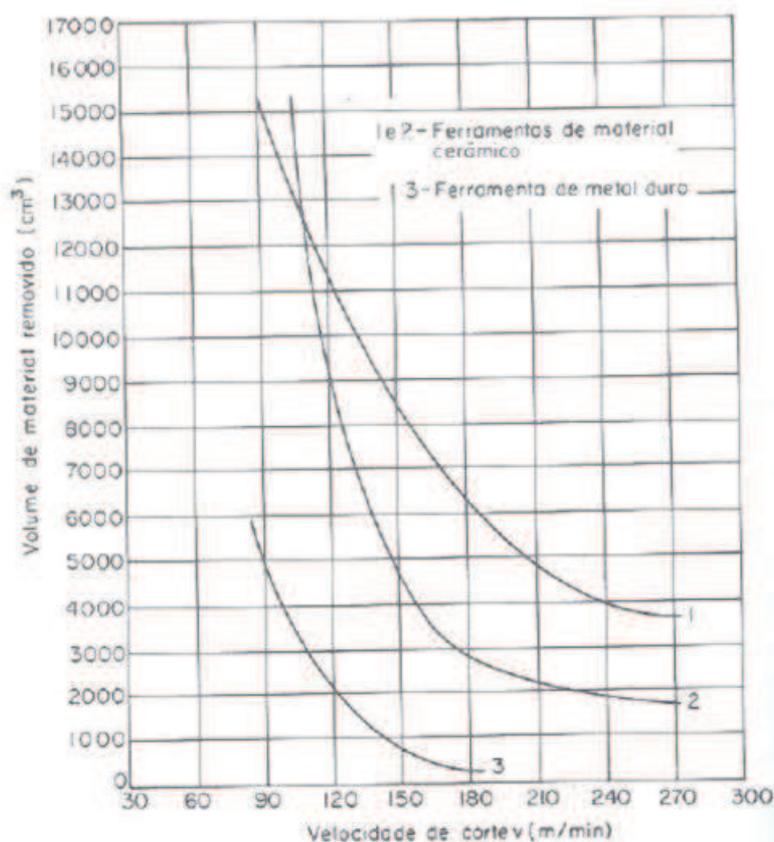


Figura 2.3 – Vida da ferramenta, em cm^3 de material removido, em função da velocidade de corte [2]

A desvantagem da cerâmica como materiais de ferramenta é que lhes falta tenacidade e resistência ao choque mecânico e térmico [24]. Isto significa que, em geral, a cerâmica pode apenas ser utilizada em altas velocidades e necessitam de condições de usinagem estável e livre de vibrações. Tais restrições e deficiências nos próprios materiais de ferramentas limitou o uso de materiais cerâmicos no passado. Nos últimos anos, no entanto, o aumento do uso de máquinas-ferramentas CNC rígidas tem permitido um melhor aproveitamento dos benefícios de materiais para ferramentas de cerâmica e tem havido avanços significativos nesses próprios materiais de ferramentas [16].

Os avanços na tecnologia do processamento de cerâmica resultaram numa nova geração de ferramentas de corte em cerâmica de alto desempenho com propriedades melhoradas. Foram feitas melhorias nas propriedades das ferramentas, tais como resistência à fratura através da adição de partículas de whiskers de SiC e ZrO₂ [25-27], tenacidade, resistência ao choque térmico, dureza e resistência ao desgaste por endurecimento por microfissuras [28-29]. Estes desenvolvimentos já permitiram que as ferramentas de cerâmica pudessem ser utilizadas na usinagem de diferentes tipos de aço, como inoxidável e endurecido, ferro fundido, metais não-ferrosos e ligas à base de níquel refratário [30, 22]. Mais recentemente, produtos cerâmicos foram introduzidos como materiais de ferramenta para uma vasta gama de acabamento de alta velocidade e as operações de usinagem de alta taxa de remoção [31].

Os rápidos desenvolvimentos em cerâmica tem introduzido uma variedade de compósitos cerâmicos para muitas aplicações de engenharia [27]. Melhoria considerável nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos de fase única foi alcançada através da incorporação de um ou mais outros componentes dentro do material de base para formar compósitos com matriz de cerâmica (CMC). Para os materiais de ferramenta de corte em cerâmica, os componentes de reforço são muitas vezes na forma de partículas ou whiskers tais como TiC, TiN e Ti (C, N) [32], TiB₂, SiC e B₄C [33], ZrO₂ e (W, Ti) C [34], CBN [35], de Y₂O₃ [36], CeO₂ [37-38].

As ferramentas de corte em cerâmica se dividem em: cerâmicas óxidas e cerâmicas não óxidas, Figura 2.4, cada categoria tem as suas propriedades únicas, que devem ser entendidas para que possam ser usadas de forma mais eficaz durante a usinagem do metal.

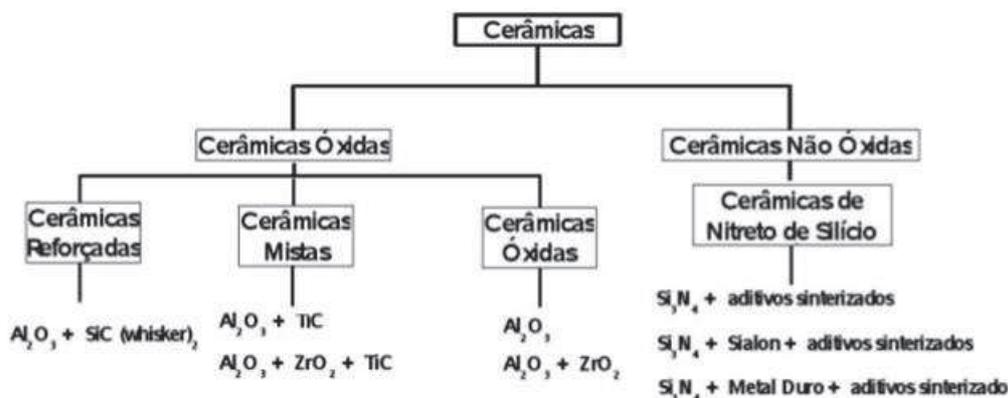


Figura 2.4 – Classificação de ferramenta em corte de cerâmica.

2.4.4.1 Cerâmicas óxidas

Este é o tradicional material de insertos de ferramentas, que consiste em óxido de alumínio, a alumina, que é de cor branca, produzido por prensagem a frio de pó no molde de geometria desejada para o inserto, com subsequente sinterização, as partículas de alumina sinterizados são fundidas em conjunto, diminuindo assim significativamente a porosidade [18, 16].

Atualmente, este é o material cerâmico mais largamente utilizado na prática [39]. Ferramentas de corte em cerâmica à base de alumina tem alta resistência à abrasão e dureza a quente. Quimicamente eles são mais estáveis do que os aços rápidos, tendo assim uma menor tendência para aderir durante o processamento de metais e menos tendência para formar aresta postiça. Isso resulta em um bom acabamento superficial e precisão dimensional em aços de usinagem [22]. A principal desvantagem de tais cerâmica é a sua baixa condutividade térmica, tornando-as altamente susceptíveis ao choque térmico (isto é, os ciclos térmicos quentes e frios, que podem ocorrer quando se realiza o corte interrompido). Os efeitos térmicos se tornam mais pronunciados em altas velocidades de corte e

também são causados por curtos tempos de ciclo de usinagem ou profundidades variáveis de corte [16].

É comum acrescentar MgO para inibir o crescimento do grão. Outros constituintes, como óxido de cromo, titânio e níquel, são usados para aumentar a resistência mecânica. Estas possuem alto grau de dureza, resistência ao desgaste e excelente estabilidade química, mas deixam a desejar na tenacidade [5].

A condutividade térmica e, portanto, a resistência ao choque térmico, da alumina pode ser melhorada pela adição de carboneto de titânio (TiC). O material resultante, que é preto, não sinteriza tão facilmente como a alumina pura e geralmente tem sido necessário a prensagem a quente do pó para chegar a uma densidade desejada e com a conseqüente limitação sobre as formas que podem ser produzidos. Um desenvolvimento recente foi a introdução de um material com o nitreto de titânio (TiN) como a adição principal [40]. Esta situação melhora a resistência ao choque térmico e ainda mais é também uma composição que pode ser prensado a frio e sinterizado.

As cerâmicas mistas não tem só resistência ao choque térmico melhor do que as cerâmicas de óxido puro, mas elas são mais duras e mantem sua maior dureza em altas temperaturas, tornando-as mais adequadas para operações de acabamento e para usinagem de aço mais duro e de ferro fundido, onde a combinação de altas forças de corte e temperaturas elevadas pode causar a deformação da superfície de cerâmica de óxido puro [16, 18].

Pesquisas sobre os materiais das ferramentas de cerâmica à base de alumina, durante os últimos anos são primariamente focada na adição de uma ou várias das fases de reforço, para melhorar suas propriedades mecânicas, tais como TiC, TiN, TiB₂, as partículas de SiC, whiskers SiC, B₄C, ZrO₂, WC, (W, Ti) C, de Ti (C, N), Cr₃C₂, CBN, SiCp, SiCw, etc [41-49].

Ao adicionar partículas de não óxidos como TiC e TiN na matriz de alumina, a condutividade térmica, a resistência ao choque térmico e a dureza aumentam, além de aumentar a tensão de ruptura transversal do produto compósito, em

comparação com as ferramentas de corte em cerâmica de puro óxido, mantendo sua dureza, mesmo a uma temperatura elevada [30].

2.4.4.2 Cerâmicas não-óxidas

Entre as cerâmicas não óxidas, os materiais a base de Si_3N_4 são os que alcançaram maior importância nos últimos anos, possuem maior dureza, melhor estabilidade química e maior resistência à oxidação [19].

O nitreto de silício (Si_3N_4) tem um baixo coeficiente de expansão térmica, o que reduz as tensões criadas entre as peças mais quentes e mais frias de um inserto, de modo que a sua resistência ao choque térmico é excelente. O nitreto de silício não é, no entanto, facilmente sinterizável a densidade total, mas substituindo parte do silício e nitrogênio, em nitreto de silício por alumina e oxigênio, a cerâmica SiAlON foi formada, que possuem igualmente uma boa resistência ao choque térmico e uma capacidade de ser prensada a frio e sinterizada. Um óxido de metal, geralmente de ítrio, Y_2O_3 , é, às vezes, adicionado para ajudar na sinterização. Durante a sinterização, a sílica (SiO_2) sobre a superfície das partículas de nitreto de silício reage com alumina (Al_2O_3) e ítria para formar um líquido de baixo ponto de fusão [16].

2.4.5 Ultra duros

Nitreto de boro cúbico (CBN) é um dos materiais mais duros disponíveis para as operações de usinagem que pode ser considerado como uma ferramenta de corte ultra-duro, foi sintetizado pela primeira vez no final de 1950. De muitas maneiras, CBN e diamante natural são materiais muito semelhantes, pois ambos compartilham a mesma estrutura atômica cristalográfica cúbica. Ambos os materiais apresentam uma elevada condutividade térmica, embora possuam propriedades profundamente diferentes. Por exemplo, o diamante tem tendência a grafitação e irá se oxidar prontamente no ar, em a reação a peças ferrosas em altas temperaturas, por outro lado, a CBN é estável a temperaturas mais altas e podem usinar facilmente componentes ferrosos. CBN pode, portanto, usinar

materiais ferrosos, tais como: aços ferramenta, aços endurecidos, ferros fundidos cinzentos. Normalmente, CBN deve ser usado em materiais com dureza superior a 48 HRC, porque se peças de trabalho são menos duro do que isso, a aresta de corte vai provocar um desgaste excessivo na ferramenta [18].

Ferramentas de corte de diamante policristalino (PCD) não são utilizadas para a usinagem de peças ferrosas, pois o diamante tem a tendência de tornar grafite devido às temperaturas e pressões elevadas desenvolvidas durante a usinagem em apenas alguns segundos de corte. Esta reversão, não ocorre na usinagem de materiais não-ferrosos e não-metálicos [18].

2.4.6 Diamante

É o material mais duro conhecido, classificam-se em Carbonos, Ballos e Borts. Os carbonos ou diamantes negros são diamantes aparentemente “amorfos”, que ao aquecer-se, perdem sua dureza, de modo que são empregados apenas em aplicações especiais, como ferramentas para retificar rebolos, pontas de brocas para minas, etc. Os Ballos são diamantes claros, de crescimento irregular, extremamente duros devido a sua estrutura. Por serem redondos, não encontram aplicação na fabricação de ferramenta de corte e de rebolos. Os Borts são diamantes monocristalinos, tendo como característica principal a anisotropia, variação das propriedades mecânicas com a direção. As ferramentas de corte de diamante monocristalino são indicadas na usinagem de metais leves, bronze, latão, cobre e ligas de estanho, bem como vidros, plásticos e pedras. O diamante permite obter uma elevada precisão de medidas e acabamento brilhante que se iguala a um ótimo polimento [50].

A escolha do material para ferramenta de corte deve ser feita levando em conta a otimização do processo. A Figura 2.5 mostra a comparação da tenacidade e dureza de alguns dos materiais de ferramentas.

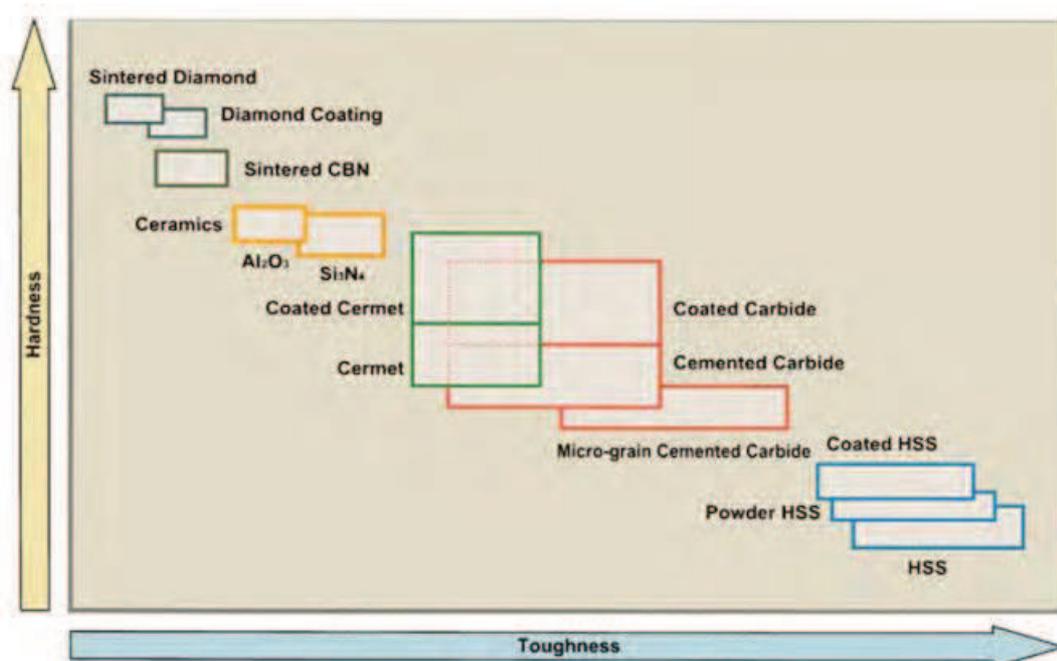


Figura 2.5 – Comparação de materiais de ferramenta de corte [18]

2.5 Óxido de alumínio

Óxido de alumínio, Al₂O₃, muitas vezes mais conhecido como alumina, é um material cerâmico extremamente importante, que possui muitas aplicações tecnológicas. Ele tem várias propriedades especiais, como elevada dureza, inércia química, resistência ao desgaste e alto ponto de fusão [27]. A alumina possui dureza 9 na escala de Mohs, densidade 3,96 g/cm³, ponto de ebulição 2980 °C e ponto de fusão 2054 °C. É produzida sinteticamente a partir da bauxita, podendo alcançar teores de 99,5% ou mais de pureza. Teve seu primeiro uso comercial por volta de 1907, quando uma patente descrevia a produção de alta alumina como material cerâmico. Contudo, a produção em grande escala somente ocorreu no final da década de 1920 e início de 1930 [51].

Cerâmica de alumina pode manter até 90% da sua dureza a 1100 °C. A alumina é utilizada em muitos materiais refratários, meios de moagem, ferramentas de corte, rolamentos de alta temperatura, e uma grande variedade de peças mecânicas. A alumina tem diferentes fases, das quais uma é uma fase da alumina estável. Além da termodinamicamente estável, α-Al₂O₃ ou coríndon, existem muitas estruturas metaestáveis da alumina, tais como o γ-Al₂O₃, que é amplamente

utilizado como catalisadores. Coríndon ou α -alumina é um mineral raro, descrito por uma célula unitária hexagonal, Figura 2.6 [52]. γ -alumina é geralmente assumido como sendo uma espinela defeituosa e descrito por célula unitária tetragonal [53].

Tecnologicamente, o mineral de alumínio mais importante é a bauxita, usada para a produção de alumina pura, que é um produto intermediário no processo para obtenção do alumínio [54]. Este óxido é obtido artificialmente a partir de hidróxidos de alumínio, contidos em minérios, pelo uso do processo Bayer [55-56], que consiste em dissolver o óxido de alumínio hidratado presente na bauxita com solução de soda cáustica quente, produzindo uma solução de aluminato de sódio, obtendo-se o óxido de alumínio após a calcinação [57].

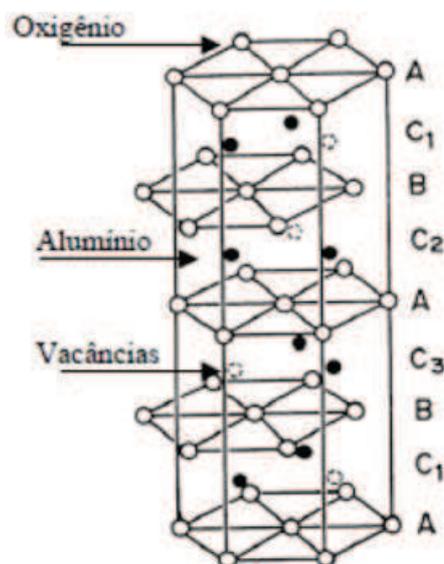


Figura 2.6 - Arranjo da célula da alumina, adaptada de [58-59]

2.6 Óxido de titânio

Titânio é o quarto elemento metálico mais abundante (excedido somente pelo alumínio, ferro e magnésio) e o nono mais abundante de todos os elementos, constituindo 0,63% da crosta terrestre [60]. O dióxido de titânio (TiO_2) pertence à família dos óxidos de metais de transição; Encontrado normalmente na forma tetravalente, ele é extraído da Terra em maior abundância nas formas de rutilo

(TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3), podendo também ser encontrado em alguns óxidos e silicatos [61]. O TiO_2 cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: rutilo (trétagonal)[62], anatase (também tetragonal)[62] e bruquita (ortorrômbica)[62]. As células unitárias tanto do rutilo quanto da anatase, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos [62]. No caso do rutilo cada octaedro está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para anatase cada octaedro está em contato com 8 vizinhos. A Figura 2.7 mostra a célula unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatase, rutilo e bruquita. No Brasil, é encontrado com maior frequência na forma de anatásio (TiO_2) e extraído em algumas jazidas de Góias e Minas Gerais [61]

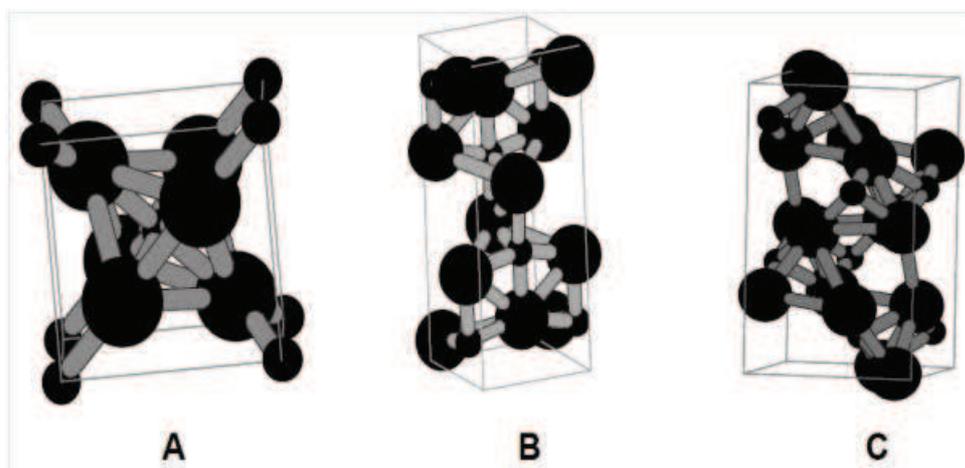


Figura 2.7 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (A), anatase (B), bruquita (C) [62].

Cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas sim na forma de óxido. O dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, é um material muito versátil, pois possui propriedades muito interessantes, como sua dureza acima da média dos materiais cotidianos, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e sua semicondutância fotossensível [61].

2.7 Óxido de terra rara

O montante de pesquisas a respeito dos elementos de terras raras tem experimentado um grande crescimento nos últimos 25 anos. Isso se deve principalmente aos avanços nas tecnologias de prospecção mineral e na separação

destes elementos entre si [63]. Seus óxidos, neste contexto, chamam a atenção pela aplicação em área de interesse tecnológico.

Em estudos relatados por Xu *et al* [7-9, 11] elementos de terras raras funcionam como uma série de aditivos eficazes tendo aplicações difundidas na pesquisa atual de materiais cerâmicos avançados. Eles auxiliam a sinterização da Al_2O_3 , como resultado, as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas são visivelmente melhoradas.

Elementos de terra rara, tais como cério e ítrio, etc, estão sendo utilizados de forma eficaz em várias aplicações na investigação atual de materiais cerâmicos avançados. Eles podem ser utilizados não apenas como estabilizador do óxido de zircônio tetragonal, mas, como auxiliar a sinterização da Al_2O_3 , TiB_2 , TiC , SiC , Si_3N_4 , SiAlON e cerâmicas AlN [35, 10-11, 64-65]. Como resultado, as propriedades físicas e mecânicas destas cerâmicas foram visivelmente melhoradas [20].

2.7.1 Óxido de lantânio

O lantânio é um metal prateado e maleável, que pertence ao grupo dos metais terras rara, que podem ser extraídos isoladamente, uma vez que formam compostos inorgânicos complexos. O lantânio é relativamente abundante na crosta terrestre. Os minérios que contêm lantânio são a monazita e a bastnasita.

O óxido de lantânio, Figura 2.8, é um sólido branco, com ponto de fusão de 2315 °C e ponto de ebulição de 4200 °C, apresentando uma estrutura hexagonal. Possui várias aplicações industriais incluindo a fabricação de vidros óticos, e como são materiais refratários, são utilizados em materiais cerâmicos e supercondutores. Estes tem sido estudados como promotores em aplicações comerciais, pois sua adição melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, os metais terras raras são usados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões

automotivas, tendo, portanto uma importante aplicação ambiental. São utilizados, também, em processos de craqueamento de frações do petróleo [57].

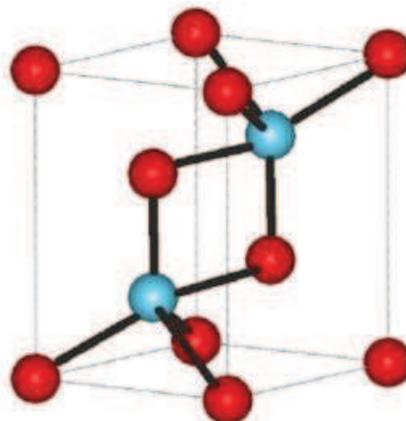


Figura 2.8 – Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 , as esferas azuis representam átomos de lantânio e vermelhos átomos de oxigênio. [66]

2.8 Compósitos

Um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores combinações de propriedades são criadas por uma combinação acertada de dois ou mais materiais distintos. Um equilíbrio de propriedades também é obtido para muitos materiais compósitos [12]

Os cermetos são exemplos de compósitos cerâmica-metal. O cermeto mais comum é o carbetto cimentado, composto por partículas extremamente duras de um carbetto cerâmico refratário, tal como o carbetto de tungstênio (WC) ou o carbetto de titânio (TiC), dispersas em uma matriz de um metal, tal como o cobalto ou o níquel. Esses compósitos são utilizados extensivamente como ferramentas de corte para aços endurecidos. As partículas duras de carbetto proporcionam a superfície de corte; no entanto, como elas são extremamente frágeis, não conseguem suportar por si só as tensões de corte. A tenacidade é aumentada pela sua inclusão em uma matriz metálica dúctil, a qual isola as partículas de carbetto umas

das outras e previne a propagação de trincas de partícula para partícula. Ambas as fases, matriz e particulada, são bastante refratárias para suportar as altas temperaturas geradas pela ação de corte sobre materiais que são extremamente duros. Possivelmente, nenhum material individual poderia proporcionar a combinação de propriedades que possui um cermeto [12].

A tenacidade à fratura das cerâmicas tem sido melhorada de forma significativa pelo desenvolvimento de uma nova geração de compósitos com matriz cerâmica (CMC- ceramic matrix composites), que consistem em particulados, fibras ou whiskers de um material cerâmicos incorporados a uma matriz de um outro material cerâmico [12].

Tecnologia de ferramenta de corte em cerâmica está avançando rapidamente e novas ferramentas de corte de compósitos cerâmicos são desenvolvidas por melhorar as suas propriedades mecânicas.

2.9 Processamento de pós cerâmicos

Uma das principais preocupações na aplicação dos materiais cerâmicos está relacionada ao seu método de fabricação, pois influenciam diretamente nas suas propriedades finais.

2.9.1 Moagem

A mistura mecânica é a forma mais prática de fazer a homogeneização dos diferentes tipos de particulados cerâmicos multicomponentes. É nesta etapa que é realizada a moagem do material, passo fundamental no processamento cerâmico. A qual depende da velocidade de rotação, quantidade e distribuição dos elementos de moagem (bolas de porcelana ou alumina e seixos de rio), quantidade de material e granulometria da matéria prima para se obter o máximo de eficiência. Os equipamentos (moinhos de mandíbulas, moinho de barras, de bolas) utilizados para esse fim atuarão com a finalidade de aplicação de forças trativas, compressivas, cisalhantes e com forças de impacto, o mais utilizado, entretanto, é o moinho de bolas ou um cilindro composto por esferas moedoras de alumina no

interior, capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura. A quantidade de esferas a serem utilizadas na moagem deve ter proporções adequadas e uma relação direta do volume ocupado pelo soluto e o volume vazio no interior da estrutura contentora. A moagem pode ser a seco ou a úmido, a moagem via úmida apresenta uma eficiência mais elevada que a moagem via seca, além de possibilitar uma melhor homogeneização das matérias primas e uma melhor granulometria, diminuindo assim a temperatura de queima, pois o pó mais fino apresenta uma reatividade maior que o pó de granulometria grosseira [67]

2.9.2 Compactação

A prensagem de pós cerâmicos é usada para fabricar tanto composições argilosas quanto não-argilosas, incluindo cerâmicas eletrônicas e magnéticas, assim como alguns produtos de tijolos refratários. Essencialmente, uma massa pulverizada contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou outro aglutinante é compactada na forma desejada por aplicação de pressão. As propriedades da peça queimada, assim como do desenvolvimento das etapas subsequentes são muito influenciadas pela prensagem. Não existe qualquer deformação plástica das partículas durante a compactação, como pode ocorrer com os pós metálicos. Uma das funções do aglutinante é a de lubrificar as partículas pulverizadas conforme elas se movem umas em relação às outras durante o processo de compactação.

Existem três procedimentos básicos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente.

- Prensagem uniaxial, o pó é compactado em uma matriz metálica mediante uma pressão aplicada em uma única direção. A peça conformada assume a configuração da matriz e da punção através da qual a pressão é aplicada. Esse método está restrito a forma relativamente simples; entretanto, as taxas de produção são altas, o processo é barato e é o método mais utilizado atualmente.

- Prensagem isostática, o material pulverizado está contido em um invólucro de borracha e a pressão é aplicada por meio de um fluido, isostaticamente que possui a mesma magnitude em todas as direções. São possíveis formas mais complicadas do que aquelas obtidas a partir de uma prensagem uniaxial; entretanto, a técnica isostática demanda mais tempo e é mais cara.
- Prensagem a quente, a prensagem de pós e o tratamento térmico são realizados simultaneamente – o agregado pulverizado é compactado em uma temperatura elevada. O procedimento é usado para materiais que não formam uma fase líquida, exceto em temperaturas muito elevadas e impraticáveis; adicionalmente, ela é utilizada quando se deseja massas específicas elevadas sem que haja um crescimento de grão apreciável. Essa é uma técnica de fabricação cara, que apresenta algumas limitações. Ela é custosa em termos de tempo, uma vez que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo. Além disso, geralmente a fabricação do molde é cara, além deste possuir normalmente uma vida útil curta.

A prensagem tem por finalidade conformar a peça, dando-lhe resistência mecânica suficiente para suportar o transporte até o secador, tanto para o procedimento uniaxial quanto para o isostático é necessário uma operação de cozimento após a operação de prensagem. Durante o cozimento, a peça conformada se contrai e apresenta uma redução de porosidade e uma melhoria na sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem pela coalescência das partículas de pó em uma massa mais densa, processo denominado sinterização [12].

2.9.3 Secagem

A secagem deve ter um tempo de duração adequado para se tornar econômica e também não danificar os produtos com trincas ou empenamento, decorrentes da variação de volume brusca. É considerada uma etapa muito importante antes da sinterização, pois atua na remoção de líquido dentro do interior dos poros através do transporte via evaporação. A passagem da energia térmica

dá origem aos mecanismos de secagem. O líquido é transportado através dos vazios para os meniscos por forças dirigentes motivadas pela evaporação e através dos poros para a superfície pelo vapor. As forças dirigentes são originadas pela diferença de pressão que existe no equilíbrio entre a superfície curva e o interior do material cerâmico. A migração do líquido para esta superfície ocorre por fluxo capilar, difusão química e difusão térmica [67, 13, 68].

2.9.4 Sinterização

O termo sinterização se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo sólido a partir de partículas de pó. A principal razão para a sinterização é a obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas, como: dureza, tenacidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, etc. A sensibilidade de cada propriedade ao grau de sinterização melhoram com o aumento da densificação do material [69].

Na literatura encontramos uma gama de autores que definem a sinterização das seguintes maneiras:

- O processo de transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros [66].
- Tratamento térmico de uma massa porosa ou um compactado poroso a fim de modificar suas propriedades direcionando-as para as propriedades de um corpo livre de poros [70].
- Processo através do qual o corpo reduz a energia de superfície pela remoção das superfícies livres, com a eliminação secundária das áreas de contornos de grão via crescimento de grão [71].

- É o processo de tratamento térmico responsável pelas alterações que ocorrem devido à coalescência das partículas de um pó em uma massa mais densa, é o processo pelo qual as pequenas partículas de um material se ligam entre si por meio de difusão no estado sólido e no estado líquido [72].

Há concordância entre todos os autores que a força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade.

Muitas variáveis influenciam a cinética de sinterização, incluindo a densidade a verde, a distribuição e tamanho de partícula, composição química dos componentes, incluindo aditivos, pressão de processamento, a atmosfera de sinterização, a temperatura, o tempo e a taxa de aquecimento [69].

Muitos materiais apresentam uma temperatura de sinterização entre 50-80% da temperatura de fusão [73], todavia, a temperatura necessária para induzir a massa de pó a iniciar o vínculo entre as partículas e aumentar a densificação depende de vários fatores, discutidos anteriormente.

Os modelos de sinterização são ambiciosos. Eles tentam descrever o processo através de relações matemáticas entre a variação de volume que ocorre no corpo sinterizado com as propriedades do material, ao tempo e à temperatura. A estrutura da teoria de sinterização por fase sólida é composta por duas premissas básicas, que são:

(a) a força motriz do processo é a diminuição da energia superficial livre via diminuição da superfície

(b) para que isto ocorra é necessário o deslocamento de matéria que sairá das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a.

Existem ainda considerações simplificadoras do modelo como, por exemplo: as partículas são perfeitamente esféricas, tem o mesmo tamanho e estão arrançadas regularmente no espaço. Observações experimentais demonstram que pescoços são formados e crescem nos locais onde inicialmente existia contato. Este processo de formação e crescimento de pescoço leva à redução da energia superficial. Estão postas então as diretrizes básicas para formulação do modelo matemático. Basta relacionar a taxa de crescimento de pescoço à taxa de material transportado. Porém essa teoria é aplicável a sistemas monofásicos, que são sistema que contém apenas um constituinte. Este tipo de sistema logicamente sinteriza mais facilmente, uma vez que reações entre constituintes estão descartadas e este é o principal elemento complicador. Se se supõe, além disso, que não existe qualquer reação entre o sinterizante e a atmosfera, ou que esta reação é desprezível em termos de variação de energia livre, obtém-se o sistema para o qual a teoria de sinterização é melhor aplicada.

Para se descrever a sinterização de sistemas com mais de um elemento, deve-se considerar as energias envolvidas na interação entre estes componentes. Isto faz o modelo de sinterização para este tipo de sistema bem mais complicado. Os sistemas são tão diversos que o mais razoável é elaborar um modelo de sinterização para cada sistema ao invés de investir em um único modelo de sinterização [74].

Pode-se dividir a sinterização em três categorias básicas: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida.

Na sinterização em estado sólido, a composição e a temperatura de queima não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão [69]. A força motriz de processo é a redução na energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura. Estas variações locais de curvatura geram gradientes de pressão que conduzem à transferência de material de áreas de curvatura convexa, convencionalmente definida como curvatura positiva, para área de superfície côncava, definida com negativa. Isto acontece porque a pressão da

fase vapor, em equilíbrio com uma superfície côncava, é menor que com uma superfície plana, que por sua vez é menor que com uma superfície convexa [69].

A diferença de curvatura causa também variações na concentração de lacunas que, ao contrário da pressão de valor, é maior sobre uma superfície côncava que sobre uma superfície convexa, o que induz os átomos a migrarem das áreas convexas para áreas côncavas, conforme mostrado na figura 4 [69]. A força motriz do processo de sinterização em estado sólido está, portanto, associada às diferenças entre as curvaturas das partículas e do pescoço formado entre elas [69].

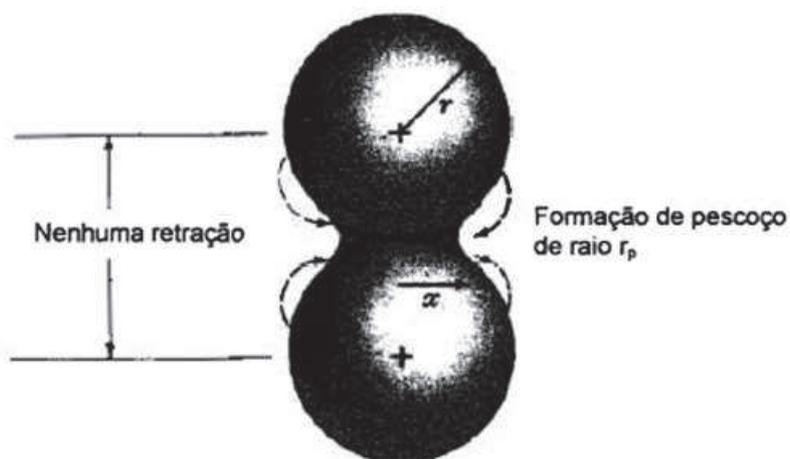


Figura 2.9 – Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas [69].

Como pode ser visto na Figura 2.9, o pescoço entre as partículas tem uma curvatura em forma de sela caracterizada por dois raios, x (diâmetro do pescoço) e r_p fornecendo uma pressão de capilaridade variando tipicamente de 0,1 a 1Mpa o que dá uma pressão de sinterização significativa. Logo, a pressão de capilaridade pode ser escrita como mostrada na equação 1 [69]:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{x} \right) \quad \text{Equação 1}$$

O processo de sinterização em estado sólido é muito usado em sistema óxidos, como alumina e cerâmicas ferro-magnéticas, e requer o uso de pós muito finos e altas temperaturas para promover suficiente difusão atômica [69].

Tanto na sinterização por fluxo viscoso como na sinterização via fase líquida ocorre a formação de um líquido. A sinterização por fluxo viscoso é especialmente importante para produtos obtidos a partir de matérias primas naturais. O arranjo de partículas esféricas são capazes de reduzir o volume de poros para cerca de 36% do total, sendo que a porosidade residual é preenchida pelo líquido formado a partir de 20% ou mais do sólido total da mistura. Durante o resfriamento, ocorre vitrificação da fase líquida formada. Já na sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido formado é muito menor que no caso da sinterização por fluxo viscoso, sendo suficiente apenas para promover o rearranjo das partículas e dissolver o sólido, mas não para o preenchimento da porosidade final [69].

2.9.4.1 Sinterização em estado sólido

Na sinterização no estado sólido ocorre o transporte de materiais sem a existência de qualquer fase líquida. Vários estágios e mecanismos de transporte de matéria tem sido propostos segundo a literatura, para explicar o processo da sinterização em estado sólido. A Figura 2.10 sintetiza o princípio da sinterização em fase sólida, onde inicialmente há duas partículas, entre as quais existem suas superfícies de contornos de alta energia, depois tais partículas se unem em contorno de menor energia.

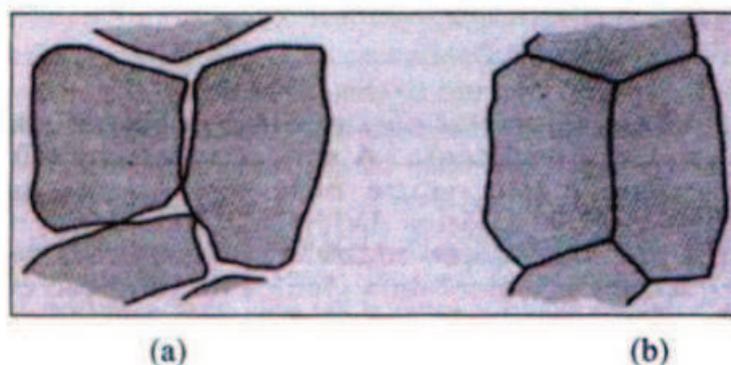


Figura 2.10 – Sinterização em estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização, grãos delimitados por um contorno. [75]

A sinterização pode ser dividida em três estágios principais [73], segundo ilustra a Figura 2.11 para o modelo de esferas. As principais implicações e fenômenos de cada estágio são resumidos na Tabela 2.1:

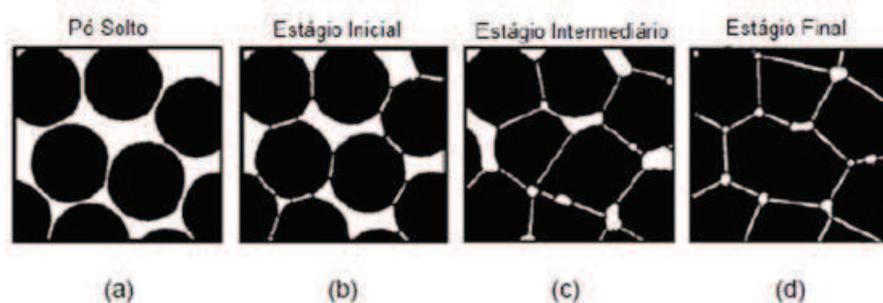


Figura 2.11 – Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediários, (d) estágio final (adaptada) [73]

Tabela 2.1 – Estágios da sinterização do estado sólido [76]

Estágio	Microscopia	Densidade Relativa	Crescimento de grãos
Inicial	Crescimento do pescoço	até ~ 65%	Mínimo
Intermediário	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	~ 65% a 90%	Aumento no tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e final da densificação	> 90%	Crescimento de grãos e poros

O primeiro estágio tem início quando as partículas entram em contato ocorrendo à formação de continuidade de matéria (denominada “neck” ou pescoço), porém, nesse estágio é mantida a identidade das partículas do pó. Tudo ocorre durante o aquecimento e é caracterizado pelo rápido crescimento do pescoço. Nesta situação o volume do pescoço é pequeno, sendo formado por uma pequena massa proveniente das partículas do pó. Em virtude disso, ocorre uma pequena aproximação dos centros das partículas caracterizando uma pequena retração de volume.

No segundo estágio (intermediário), com o crescimento da relação raio do pescoço/raio da partícula, há uma perda progressiva de sua identidade. Este estágio é caracterizado pela densificação e crescimento de grãos do material. Além disso, há uma redução gradual nos raios de curvatura dos poros o que faz com que muitos deles acabem entrando em contato e formem uma “rede” de poros comunicantes ao longo do volume de toda a peça. Assim, pelo aumento na continuidade da matéria e consequente redução no volume de poros, esta etapa é definida como a que produz a maior retração no volume do sinterizado, a densidade relativa pode chegar a 90%; o estágio termina quando os poros estão isolados.

No terceiro e último estágio, ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros. Nesta fase, os poros são fechados, perdendo a sua forma irregular, o que caracteriza uma densidade entre 90 a 95% da densidade teórica [70]. No entanto, nos casos em que os gases existentes no interior dos poros não apresentam solubilidade no sólido, pode haver o aprisionamento destes gases dificultando o aumento da densidade [73]. O aumento na continuidade de matéria, desde o crescimento do pescoço até o coalescimento dos poros, acarreta o aparecimento de tensões ao longo do volume do sinterizado. Muitas destas tensões apresentam um comportamento mais evidente durante o primeiro estágio da sinterização, pois este é afetado diretamente pelo processo de compactação e está associado à área de contato existente entre as partículas no início do processo.

Durante o processo de sinterização podem ocorrer cinco diferentes mecanismos de transporte de matéria entre partículas: a difusão superficial, difusão volumétrica, evaporação-condensação, difusão por contorno de grão, fluxo termoplástico ou viscoso, os quais podem se dividir em dois grupos: os superficiais e os volumétricos. Alguns destes processos conduzem à densificação através da aproximação dos centros das partículas, enquanto outros conduzem ao coalescimento. Neste último há um aumento do pescoço entre grãos, o qual leva a uma redução da área superficial específica, sem encolhimento da amostra. Geralmente a densificação é desejada, de modo que se procura promover os mecanismos que conduzem a ela, em detrimento dos demais [77].

A Figura 2.12 representa a transferência de massa em modelo esférico de partículas durante a sinterização.



Figura 2.12 – Representação esquemática da transferência de massas, num modelo esférico de partículas, durante a sinterização [78].

O transporte de massa por meio de difusão superficial ou por evaporação-condensação envolve o crescimento do pescoço sem mudar a distância entre os centros das partículas, portanto, sem densificar. O fluxo de massa origina-se e termina na superfície da partícula [79].

Os mecanismos de transporte por superfície incluem: a difusão pela superfície (1), difusão pelo volume (2), e a evaporação e condensação (3). Os mecanismos 1 e 3 são os dois principais mecanismos de transporte, que conduzem a um excessivo tamanho de grão. O transporte pelo volume conduz à contração, por aproximação dos centros das partículas, portanto, conduz à densificação; quando a matéria provém do interior de duas partículas e o depósito de matéria se dá na região do pescoço.

Os mecanismos de transporte por volume incluem: difusão pelo volume (4), difusão pelo contorno de grão (6), e fluxo termoplástico ou fluxo viscoso (5), sendo este último de pouca importância para cerâmicos cristalinos.

A difusão superficial (1) ocorre praticamente durante todo o processo de sinterização, porém é mais evidente a baixas temperaturas. Este tipo de difusão necessita de uma pequena energia de ativação que é disponibilizada através da energia livre de superfície durante o aquecimento. O transporte ocorre pelo movimento ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e apresentam defeitos, tais como vacâncias e degraus. Os átomos se movimentam entre essas regiões de defeitos por meio de um processo termicamente ativado [66].

A difusão por volume (2) envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, sendo a taxa de difusão função da temperatura, curvatura e composição das partículas [66].

O mecanismo de evaporação e condensação (3) é caracterizado por um aumento da pressão de vapor com a temperatura e o fluxo de massa é maior via fase vapor. A evaporação ocorre a partir de superfícies planas ou convexas (raio de curvatura positiva), enquanto que a condensação ocorre em regiões de formato côncavo (pequeno raio de curvatura negativa), os pescoços (menor pressão), devidos aos diferenciais de pressão de vapor. É um processo importante para pós com alta área de superfície específica [66].

A difusão pelo volume ou pela rede (4) ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias, da maior para a menor concentração, ou seja, da superfície côncava para a convexa, com fluxo de massa para o pescoço e conseqüente retração. A difusividade é função do número e mobilidade de vacâncias [66].

O transporte por fluxo termoplástico ou viscoso (5) ocorre por movimento de discordâncias sob tensão aplicada. Durante o aquecimento, há geração de discordâncias que interagem com as vacâncias durante a sinterização [66].

A difusão em contorno de grão (6) também é considerada um tipo de difusão superficial, sendo evidente a baixas temperaturas. Porém, este mecanismo de transporte de matéria depende de fatores como a estrutura atômica do material e também do ângulo entre grãos adjacentes. Envolve a remoção de matéria ao longo

do contorno e deposição na interseção dos contornos com a superfície do pescoço [66].

Há um transporte de poros via contornos de grão com o prosseguimento da sinterização. Este mecanismo é dominante para a densificação na maior parte dos cerâmicos, como por exemplo, a alumina [66].

Ao final da formação do “neck” a diferença de curvatura entre as partículas proporciona o transporte de massa que permite que os grãos continuem crescendo, podendo provocar inclusive o desaparecimento de grãos de diâmetro muito pequeno, durante o crescimento de grãos maiores, provocando uma redução na energia livre do sistema. O desaparecimento de partículas é necessário que a diferença de tamanhos seja muito grande e a difusão superficial se torna o processo dominante; assim consideram mais provável o desaparecimento de partículas pequenas, se estas estiverem na vizinhança de partículas muito grandes. Já em temperaturas mais elevadas, a difusão volumétrica é o processo dominante e fica restrita a estrutura de defeitos nos cerâmicos [66, 80].

De todos os mecanismos citados, a difusão parece ser o mais significativo [13]. Neste caso, a diferença de energia livre ou potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula representa uma força motriz que provoca a transferência de material da maneira mais rápida possível. A figura 2.13 mostra os estágios iniciais dos mecanismos de sinterização por difusão.

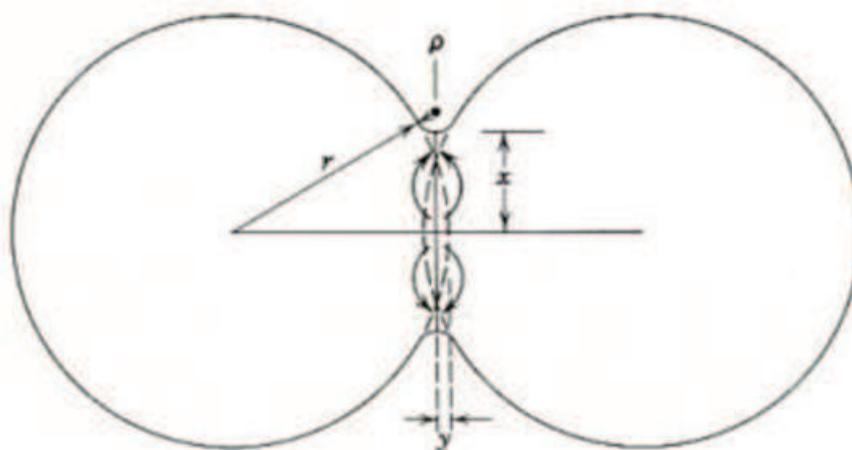


Figura 2.13 – Estágio inicial da sinterização por difusão.

O material migra do limite entre duas partículas em direção à região do pescoço com um movimento equivalente ao dos centros das partículas, um em direção ao outro, provocando mudanças no tamanho e na forma dos poros com uma correspondente redução da porosidade.

A primeira lei de Fick da difusão dada pela equação 2, postula que o fluxo atômico, J , dado em átomo/cm².s é proporcional ao gradiente de concentração da espécie dc/dx , e se relaciona a essa grandeza por meio do coeficiente de difusão D , dado em (cm²/s):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação 2}$$

O coeficiente de difusão, por sua vez, é dependente de três fatores: natureza do soluto (menor raio atômico, maior coeficiente de difusão), tipo de estrutura (menor fator de empacotamento, maior coeficiente de difusão) e temperatura (o processo de difusão é termicamente ativado e pode ser considerado um caso típico de fenômeno de transporte) [75, 15].

Conforme dito anteriormente, o processo difusional é termicamente ativado e o coeficiente de difusão, como regra geral, obedece à lei de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_A}{kT} \right] \quad \text{Equação 3}$$

Onde D_0 é o fator de frequência (cm²/s), E_A é a energia de ativação empírica (Joules/mol) e k é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1,38 \times 10^{-23}$ Joules/mol.K.

As mudanças que ocorrem durante o processo de queima são relacionadas a três fatores:

1. Mudanças no tamanho e na forma dos grãos;
2. Mudanças na forma dos poros;
3. Mudanças no tamanho dos poros.

Os tipos de mudanças que podem ocorrer estão ilustrados na Figura 2.14, que mostra que os poros inicialmente presentes podem mudar de forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar de tamanho. É mais comum, entretanto, ambos os fenômenos ocorrerem durante a queima, de modo que os poros se tornam menores e mais esféricos [15, 12].

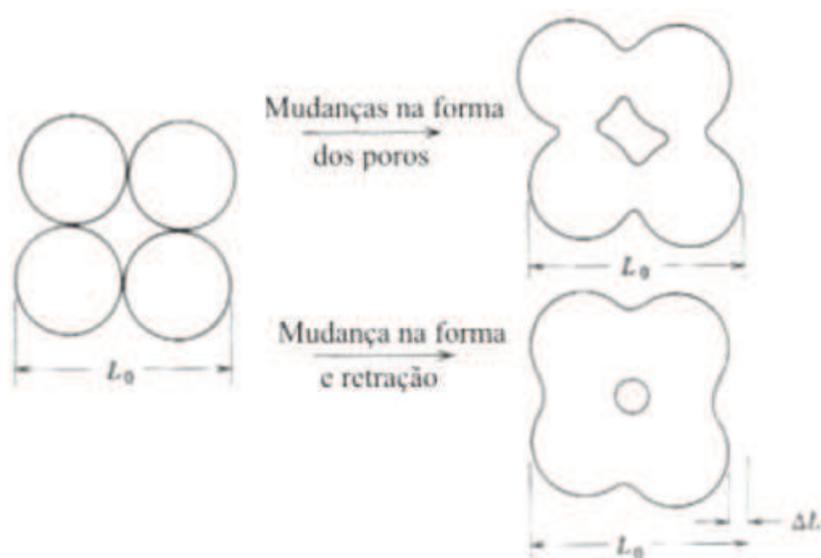


Figura 2.14 – Tipos de mudança dos poros. [81]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Pós cerâmicos utilizados

Foram utilizados três óxidos: alumina, titânio, e lantânio, de alto grau de pureza (pureza analítica, PA). Os pós foram caracterizados através de Difração de raios-X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 equipado com radiação Cu-K α de comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Após a caracterização por difração de raios-X, os pós foram pesados em balança analítica com 4 casa decimais de precisão, Figura 3.1, para formar cinco grupos de misturas cerâmicas, fixamos 35% de TiO₂: Obedecendo as proporções mostradas na Tabela 3.1.

Amostra (A) 0,0% de La₂O₃

Amostra (B) 0,5% de La₂O₃

Amostra (C) 1,0% de La₂O₃

Amostra (D) 1,5% de La₂O₃

Amostra (E) 2,0% de La₂O₃

Tabela 3.1: Porcentagem de óxidos

Composição	Amostra (A)	Amostra (B)	Amostra (C)	Amostra (D)	Amostra (E)
TiO ₂	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
La ₂ O ₃	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Al ₂ O ₃	65,0	64,5	64,0	63,5	63,0
Total em %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



Figura 3.1 – Balança analítica

3.2 Método de preparação de materiais cerâmicos

3.2.1 Moagem em moinho de bolas

O objetivo do processo de moagem é a diminuição do tamanho de partículas de um material sólido, considerando o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, por exemplo, durante a queima, misturar de modo mais uniforme vários materiais e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização.

O rendimento de moagem é influenciado por algumas variáveis da matéria-prima utilizada, tais: dimensão e forma inicial das partículas, dureza do material, estrutura homogênea ou heterogênea, umidade ou higroscopicidade, sensibilidade à variação de temperaturas, entre outras.

O moinho de bola é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido.

Estes moinhos são constituídos por um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é impresso um movimento de rotação. No seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a serem moídos, Figura 3.2.



(a)



(b)

Figura 3.2: Moagem. (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bolas, com bolas de alumina, (b) Moinho de bola.

A velocidade de rotação dos moinhos de bolas é calculada em função da velocidade angular crítica (V_{AC}), que é a velocidade à qual as componentes das forças centrífugas e do peso do material se igualam ($F_{cen} = P$), o que resulta em ação nula moagem e que se encontra relacionada com o diâmetro interno do moinho (D) pela seguinte equação 4:

$$V_{AC} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad \text{Equação 4}$$

A velocidade ótima de rotação é da ordem dos 75% da velocidade crítica, aplicável para moinhos com corpos moedores de baixa densidade, recomendando-se valores inferiores, da ordem dos 60%, quando se utilizam corpos moedores de alta densidade [82].

A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho [82]. Entretanto, considerando os vazios existentes entre as bolas, temos cerca de aproximadamente 60% o volume real aplicado. Para esse cálculo podemos utilizar a seguinte equação:

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

V = volume útil do moinho (cm³);

d_b = peso específico das bolas (g/cm³)

p = taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55);

O moinho utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o do Laboratório de Cerâmicas Avançadas da UFPE, Figura 3.3, com as especificações abaixo, as bolas utilizadas foram de alumina com densidade teórica de 3,96g/cm³.

Diâmetro externo(D) = 15cm

Diâmetro interno (d) = 13cm

Altura Interna (h) = 14,8cm

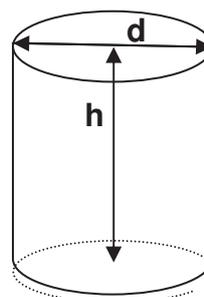


Figura 3.3 - Desenho esquemático do moinho de bola utilizado.

$$Volume = \pi \times r^2 \times h = \pi \times (6,5)^2 \times 14,8 = 1964,44 \text{ cm}^3 \quad \text{Equação 6}$$

Uma taxa de ocupação ideal está na faixa de 20% a 25% do volume útil do moinho [82], temos:

$$Volume_{25\%} = 491,11 \text{ cm}^3$$

Da equação 5:

$$P = 491,11 \text{ cm}^3 \times 3,98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0,5 \times 0,6 = 586,38 \text{ g}$$

Considerando que o peso de uma esfera de alumina é de 19,12 g temos:

$$N = \frac{586,38 \text{ g}}{19,12 \text{ g}} = 30,67 \quad \text{Equação 7}$$

Portanto, temos que o número ideal de bolas é aproximadamente 31 unidades que foi a quantidade utilizada na realização desta pesquisa, e cada uma das cinco misturas foi triturada e homogeneizada no moinho de bolas por 24 horas.

3.3 Caracterização dos pós e dos compactados

3.3.1 Análise térmica diferencial (ATD)

Análise térmica diferencial, ATD, é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica pode ser mais bem entendida, observando a Figura 3.4, na qual mostra o diagrama do compartimento de ATD em que são colocados dois cadinhos, (A) da amostra a ser analisada, e (B) do material de referência, dois

sensores de temperatura, em cada cadinho, em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

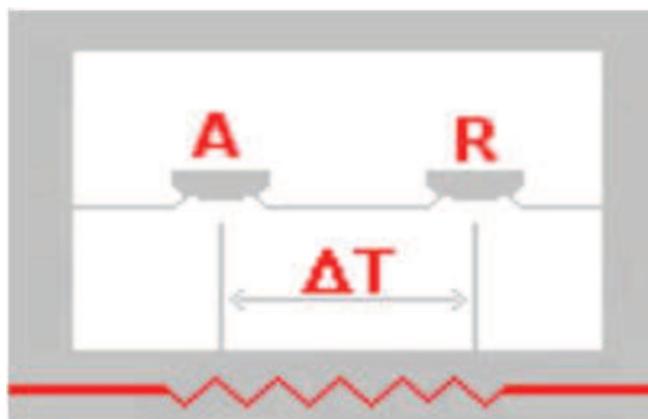


Figura 3.4 – Esquema do comportamento da amostra durante análise ATD.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência deve ser um material inerte, podendo ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Os equipamentos utilizados na ATD são basicamente compostos de forno, termopares, cadinhos e de um sistema de fluxo de gás.

Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, Figura 3.5, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

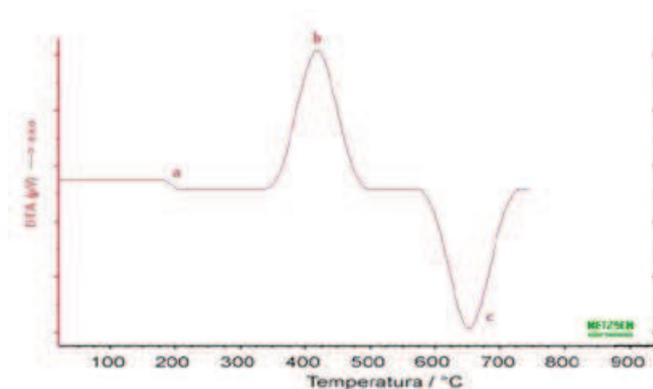


Figura 3.5 – Exemplo de curva típica de ATD [93] (a) Variação da capacidade calorífica, (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica.

A curva ATD é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.

O uso principal da ATD é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

Idealmente a área sob o pico da ATD deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Existem vários fatores que, entretanto, influenciam no gráfico tradicional da ATD, inviabilizando a conversão da área em calor, tais: velocidade de aquecimento, massa do material, posicionamento dos termopares, entre outros.

As curvas da análise térmica diferencial foram feitas no Departamento de Engenharia de Minas –UFPE, laboratório do professor Pedro Guzzo.

3.3.2 Análise de tamanho de partícula (ATP)

A distribuição de tamanho de partícula a laser, por sua facilidade de operação, rapidez de análise e ampla faixa de tamanhos, é hoje a técnica mais popular para caracterizar distribuições de tamanho de partículas, dispersas em meio líquido ou em forma de pó seco.

A difração a laser baseia-se no princípio (difração da luz) de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas.

Na realização deste trabalho, avaliamos o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas através da análise granulométrica das amostras antes e após 24 horas de moagem. As curvas de distribuição granulométrica foram obtidas utilizando um analisador de tamanho de partícula a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000, Figura 3.6. Para cada caso analisado foi utilizada uma amostra com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).



Figura 3.6 - Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 MU

3.4 Conformação dos pós cerâmicos

A prensagem tem por finalidade conformar a peça, dando-lhe resistência mecânica suficiente para suportar o transporte até o forno, onde irá ocorrer a sinterização.

As cinco amostras, tais (A), (B), (C), (D) e (E), após passar pelo processo termomecânico da moagem por 24 horas, foram prensadas uniaxialmente em uma matriz metálica com 10 mm de diâmetro, a uma carga de 9 toneladas, utilizando uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo), Figura 3.7, por um tempo de 10 minutos para estabilização das cargas.



Figura 3.7 - Prensa Hidráulica (Schwing Siwa, Modelo Art6500089)

3.5 Tratamento térmico

Após a compactação, as pastilhas a verdes foram submetidas ao processo de sinterização na faixa de temperatura de 1300^o-1400^o °C em diferentes intervalos de tempo. A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, Figura 3.8, com taxa de elevação de temperatura constante (5^oC/min) e resfriamento até a temperatura ambiente.



Figura 3.8 – Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.

3.6 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas

3.6.1 Análise por Difração de Raio-X (DRX)

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Um cristal pode ser definido como um arranjo ordenado e periódico de átomos formando um sólido, esta repetição periódica é devido à coordenação atômica no interior do material, na busca de minimizar a energia volumétrica contida no cristal. A técnica de análise estrutural e microestrutural por raios-X se baseiam na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico [83].

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-x, vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, Figura 3.9:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

Equação 5

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina

θ = ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

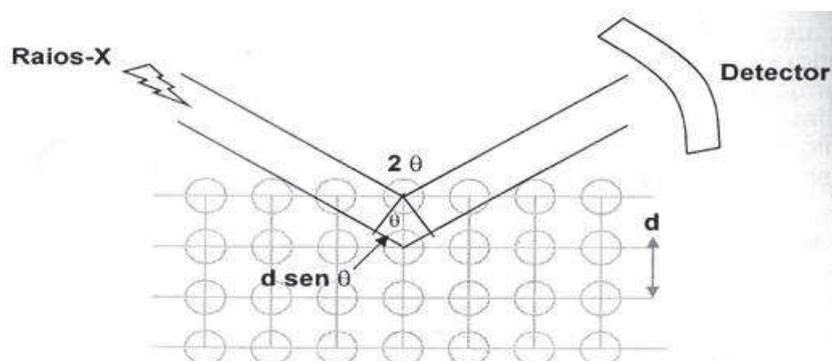


Figura 3.9 – Diagrama esquemático de difração de um cristal. [86]

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidade difratadas sejam por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos [84].

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

As pastilhas cerâmicas após serem sinterizadas, foram moídas em um almofariz de ágata e peneiradas para então serem analisadas pela difratometria de raios-x para determinação da estrutura cristalina e parâmetros de rede. As difrações foram feitas utilizando-se um difratômetro Siemens 5000 com radiação de Cu-K α e comprimento de onda $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, numa varredura de 10-80 $^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 seg.

3.6.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida [85].

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm [85].

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica, além dessas características, a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

A microestrutura dos compósitos cerâmicos sinterizados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura – MEV. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico modelo (JEOL JSM-5900). Como as cerâmicas são caracteristicamente não condutoras, para observar a microestrutura, as amostras foram metalizadas por uma fina camada de carbono para então ser analisada sua microestrutura.

3.7 Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas

3.7.1 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza vickers, o penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas, Figura 3.10. Como o penetrador é um diamante, ele é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da carga, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos. A mudança da carga é necessária para se obter uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível para a medida de suas dimensões no visor da máquina; isso depende, naturalmente, da dureza do material que se está ensaiando. A forma da impressão é um losango regular, ou seja, quadrada, e pela média L das suas diagonais, tem-se, conforme a expressão seguinte a dureza Vickers.

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{área da superfície piramidal}} = \frac{2Q \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{L^2} \quad \text{Equação 6}$$

$$HV = \frac{1,8544Q}{L^2} \quad \text{Equação 7}$$

Como Q é dado em Kgf ou N, e L em mm, a dimensão da dureza Vickers é N/mm^2 ou Kgf/mm^2 . Esse tipo de dureza fornece, assim, uma escala contínua de dureza para cada carga usada. A área deve ser medida com precisão, e para esse fim existe um microscópio acoplado à máquina para a determinação das diagonais, L , com grande precisão, cerca de 1 micron. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante cerca de 10 segundos, depois do qual é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão [87].

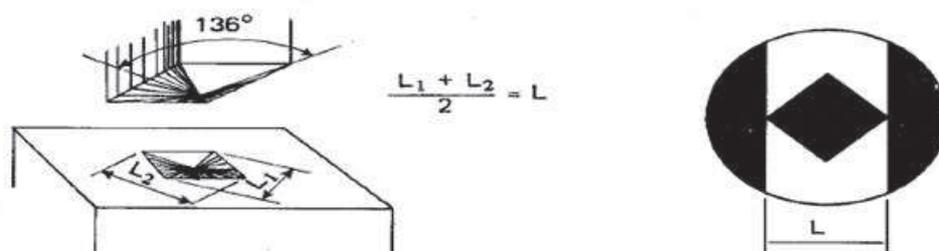


Figura 3.10 – Penetrador e impressão Vickers [87].

As pastilhas sinterizadas de compósitos cerâmicos foram submetidas ao Ensaio de Microdureza Vickers para analisar o comportamento mecânico, o equipamento utilizado foi o microdurômetro com penetrador modelo HVS-5 nº 0021 (Figura 3.11). Para esta medição, os compósitos sinterizados foram polidos com lixas de #200, #400, #600, #1000, #1200, #1500 sucessivamente e em seguida foi feito um polimento mecânico com pasta de diamante com granulometria de 1 micron para que apresentassem aparência brilhosa. Foram feitas 10 medições em toda pastilha.



Figura 3.11 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos pós

4.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

Através da análise de difração de raios – X obteve-se os difratogramas apresentados na Figura 4.1, 4.2 e 4.3, onde é possível identificar os parâmetros de rede característicos para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

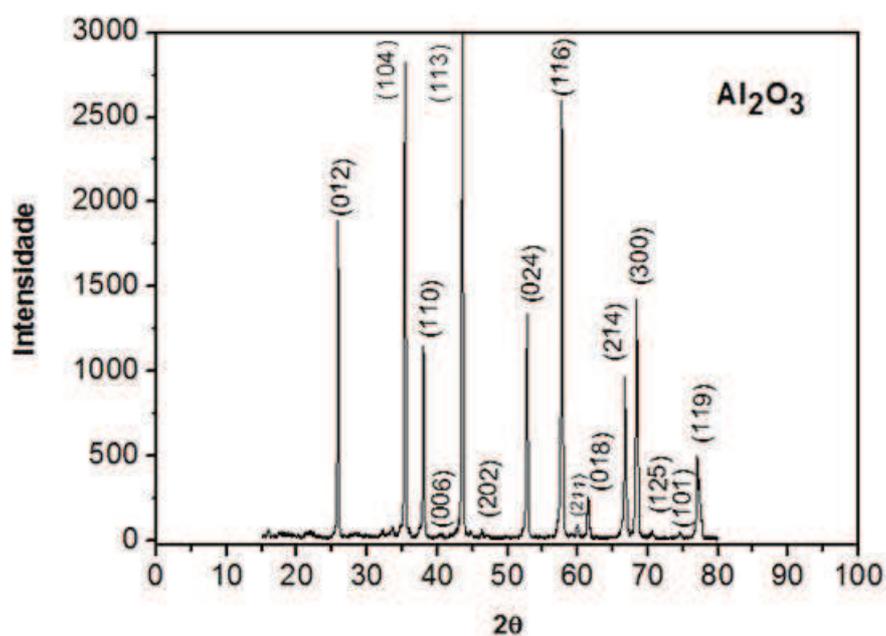


Figura 4.1 - Difratograma do Al_2O_3

A Figura 4.1 exibe o difratograma referente à amostra de alumina utilizada, onde é possível observar as duas fases, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente em (012), (104), (110), (113), (024) (116), (211), (300), (119) e (202), (018), (214), de acordo com outras pesquisas [89-92]. Os seus picos foram indexados conforme a literatura padrão JCPDS [88].

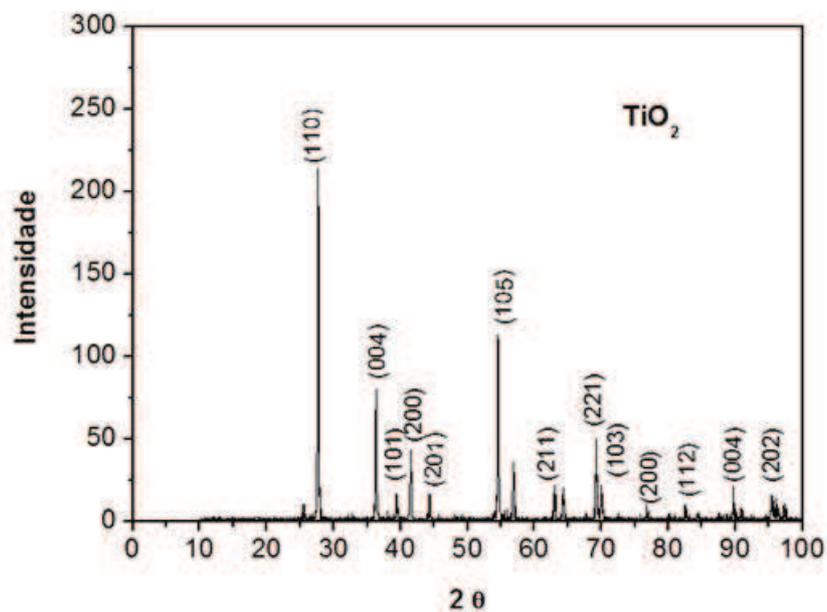


Figura 4.2: Difratoograma do TiO_2

A Figura 4.2 apresenta o difratograma referente à amostra de óxido de titânio utilizada, tendo seus picos característicos da fase rutilo (110), (101), (200) e (112), anatase (004), (105) e (211) e bruquita (004), (201), (105) e (211), indexados de acordo com a literatura [12, 44, 91-92]. O maior sinal de intensidade corresponde ao rutilo com $2\theta = 27,9^\circ$ correspondendo ao plano (110).

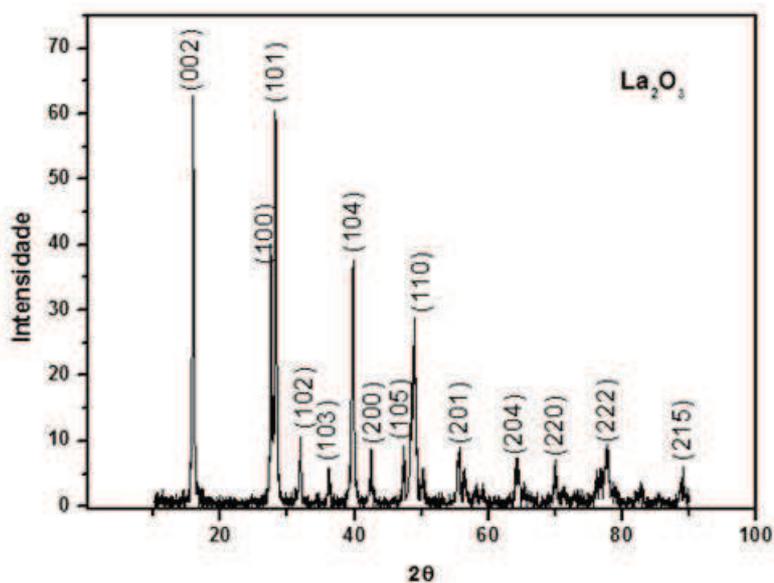


Figura 4.3: Difratoograma do La_2O_3

Na Figura 4.3 nota-se a presença dos picos bem definidos referentes à amostra de La_2O_3 , em aproximadamente $2\theta = 16^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 32^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 49^\circ, 55^\circ, 64^\circ, 70^\circ, 77^\circ$ e 90° de acordo com a literatura [94-100] e o JCPDS [88].

4.1.2 Análise do tamanho de partícula (ATP)

O objetivo do processo de moagem é diminuir o tamanho das partículas e assim aumentar a velocidade de reação entre os componentes. Foi feita a análise do tamanho de partícula antes e após 24 horas de moagem para avaliar o seu efeito para a amostra de alumina e titânia sem adição de lantânia (Amostra A).

Na figura 4.4 é mostrada as curvas de distribuição granulométrica, onde a partir dessas curvas se obtêm o parâmetro D_{50} que este se relaciona com a mediana da distribuição correspondente ao diâmetro médio das partículas (D_m).

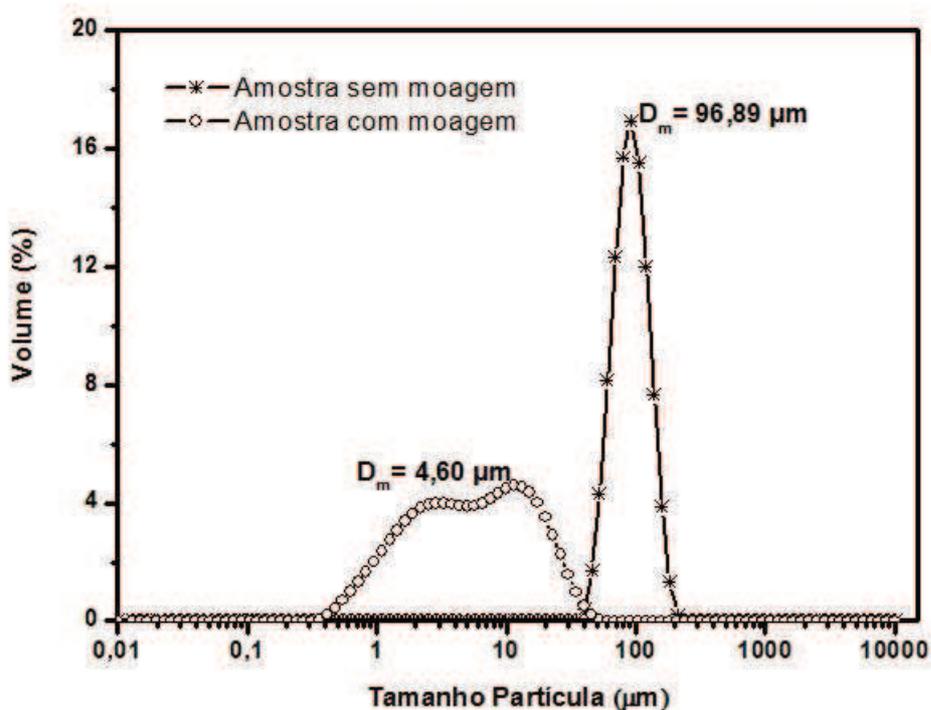


Figura 4.4 - Distribuição granulométrica da amostra A antes e depois de 24 horas de moagem.

Tal resultado em concordância com a literatura [66], indica que o diâmetro médio de partícula ($D_m \sim 5 \mu\text{m}$) obtido após 24 horas de moagem é adequado para

sinterização das pastilhas, pois este proporcionou uma melhor coesão ao material e favoreceu a sinterização pelo aumento da superfície de contato entre as partículas da amostra.

4.1.3 Análise Térmica Diferencia (ATD)

A estabilidade térmica dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ com reforço de La_2O_3 foi estimada por ATD. De acordo com os resultados obtidos, observamos nas figuras 4.5 (a)-(e) que o comportamento das cinco amostras foi parecido, isso é de se esperar por se tratar das mesmas substâncias usadas, mudando apenas a quantidade de óxido de alumínio e óxido de lantânio. Observa-se também a estabilização dos cinco compósitos em torno de 460°C , significando que a sinterização pode ser seguida sem apresentar mudanças de fases. O diferencial se mostra no pico endotérmico que há aproximadamente em 42°C na amostra sem La_2O_3 , Figura 4.5 (a), enquanto que nas outras, Figura 4.5 (b)-(e) há um pico exotérmico nesta temperatura, tal ponto se refere à perda de água no início do processo de sinterização.

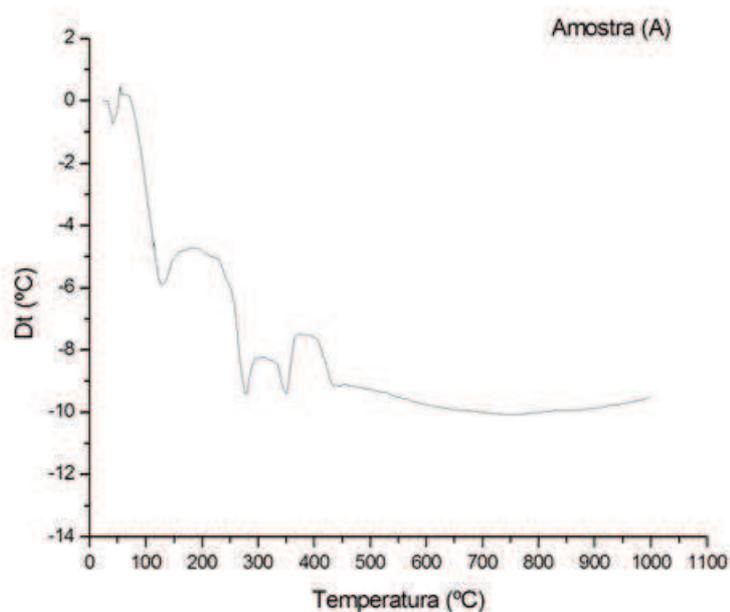


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.

(a) Amostra A com 0,0% de La_2O_3 .

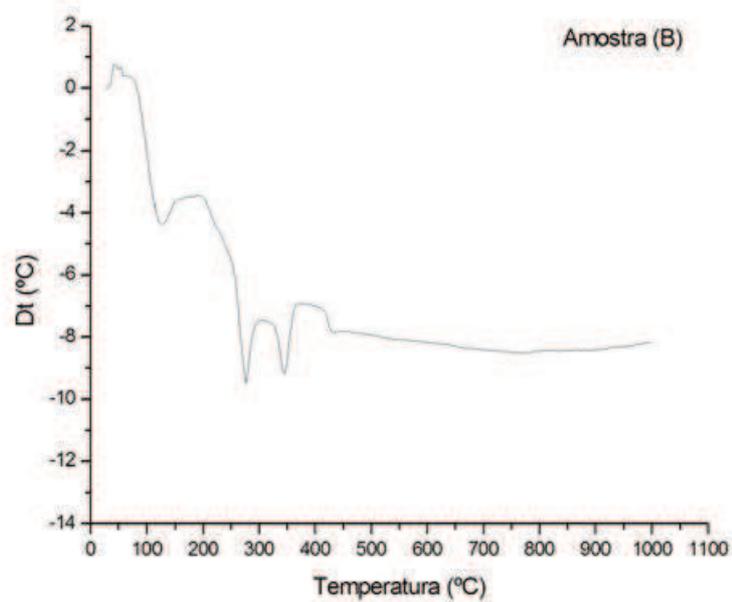


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.
(b) Amostra B com 0,5% de La_2O_3 .

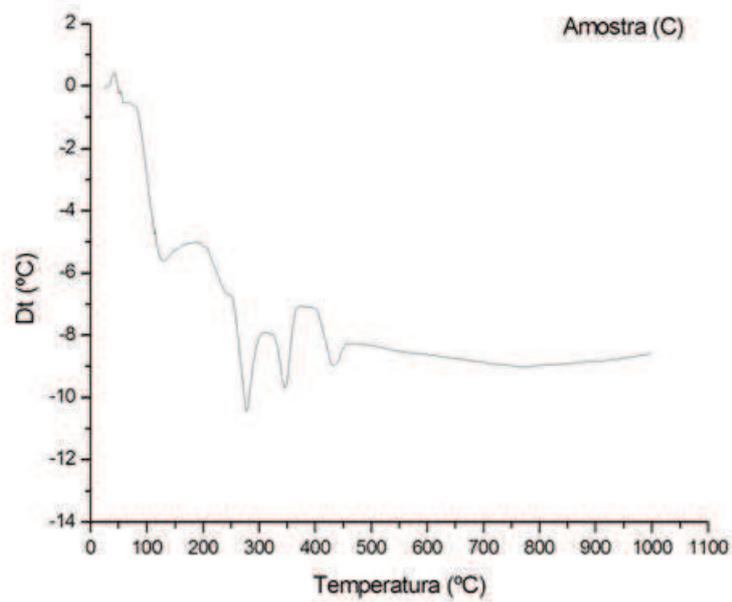


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.
(c) Amostra C 1,0% de La_2O_3 .

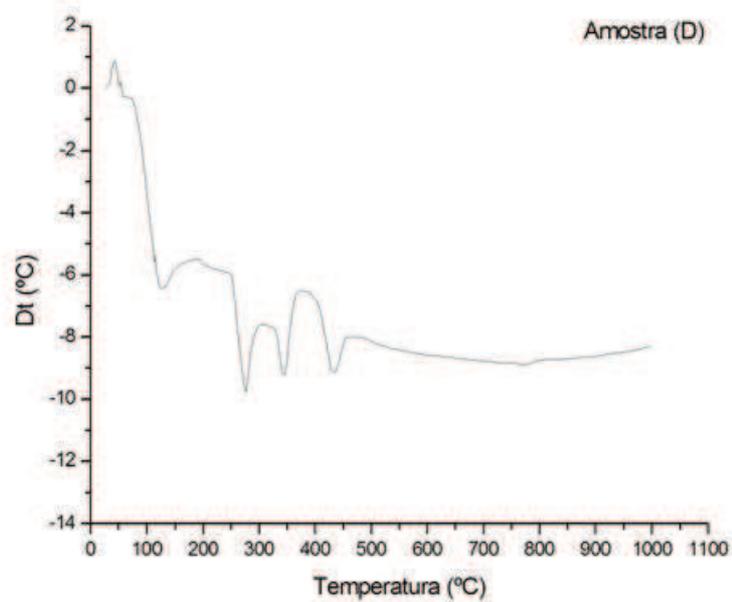


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.

(d) Amostra D 1,5% de La_2O_3 .

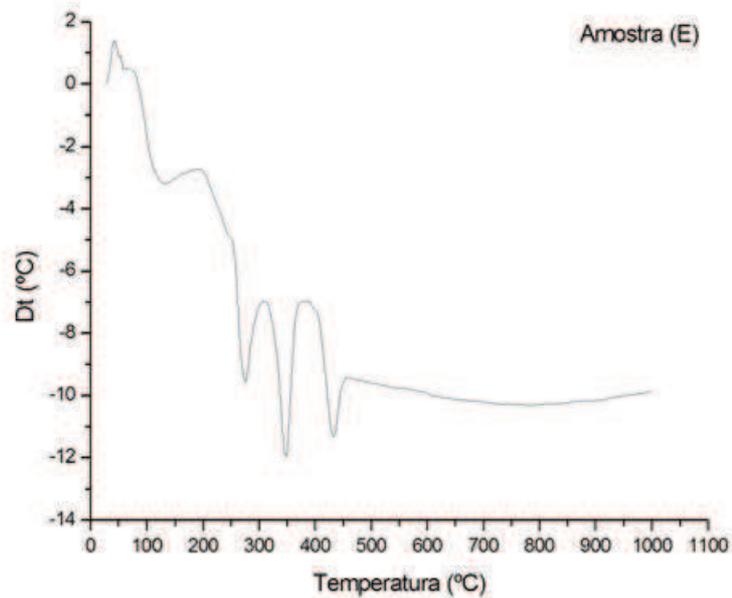


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.

(e) Amostra E 2,0% de La_2O_3 .

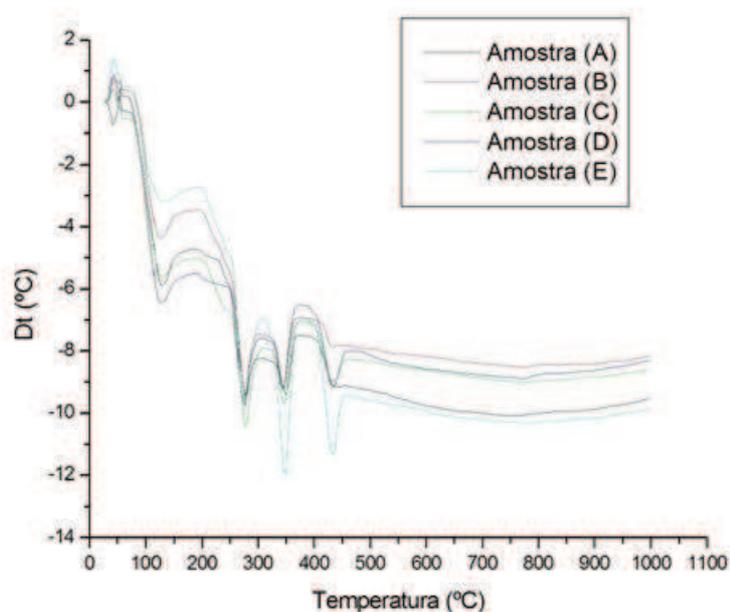


Figura 4.5 – Resultados dos ATD.

(f) Todas as amostras.

Na Figura 4.5 (f) encontram-se todas as amostras dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, percebe-se que os picos endotérmicos e exotérmicos das cinco amostras coincidem nas mesmas temperaturas. A faixa compreendida entorno dos picos exotérmicos (180 °C, 310 °C, 370 °C) evidencia possíveis transformações de fase da alumina e da titânia seguida de picos endotérmicos (125 °C, 278 °C, 345 °C, 426 °C), associado a novas prováveis transformações de fases intermediária e, finalmente, no pico exotérmico 460°C todas as fases transitórias da alumina e da titânia se transformam em forma mais estável, a γ -alumina se transforma na α -alumina, e a bruquita se transforma no rutilo, e obviamente com a consequência estabilização das mesmas.

4.2 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Observando os difratogramas da Figura 4.6 referentes aos resultados da difração de raios-x dos compósitos após sinterização, 1390°C por 40 horas.

Percebe-se a semelhança entre cada grupo, tendo em vista que, todos são formados da mesma matéria-prima apenas com variações nos teores de óxido de alumínio e o incremento de lantânia adicionados o que explica as diferenças na intensidade dos picos.

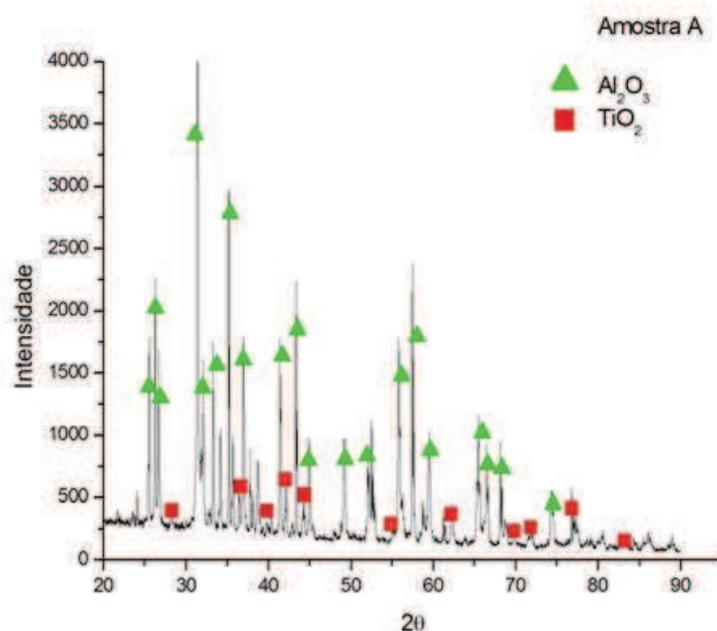


Figura 4.6 – Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas.

(a) Amostra A com 0,0% de La_2O_3 .

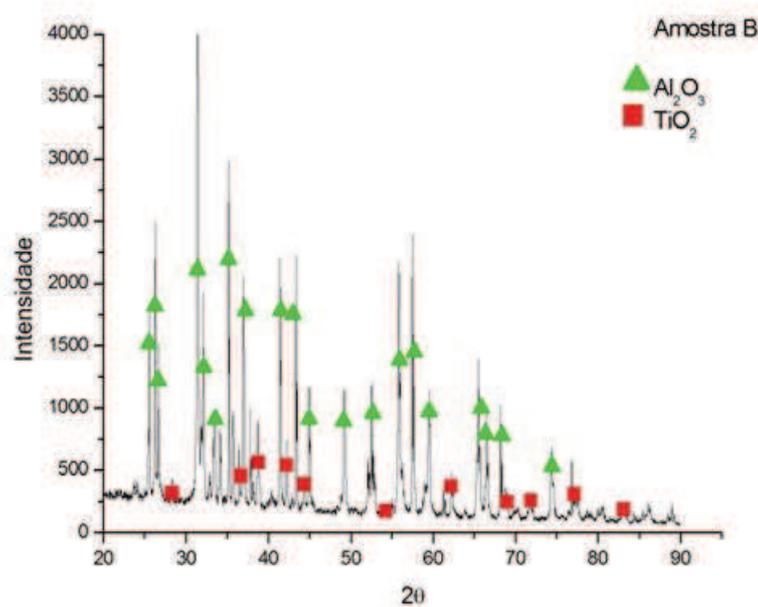


Figura 4.6 – Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas.

(b) Amostra B com 0,5% de La_2O_3 .

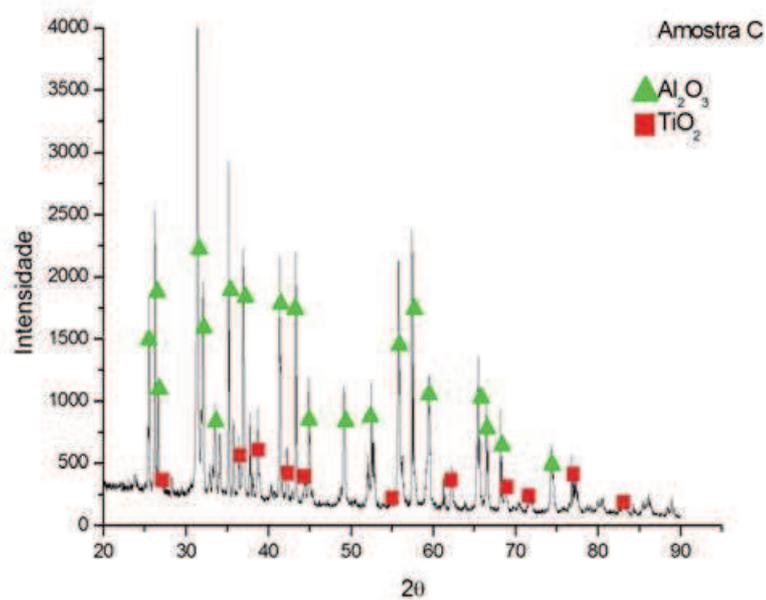


Figura 4.6 – Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas.
(c) Amostra C 1,0% de La_2O_3 .

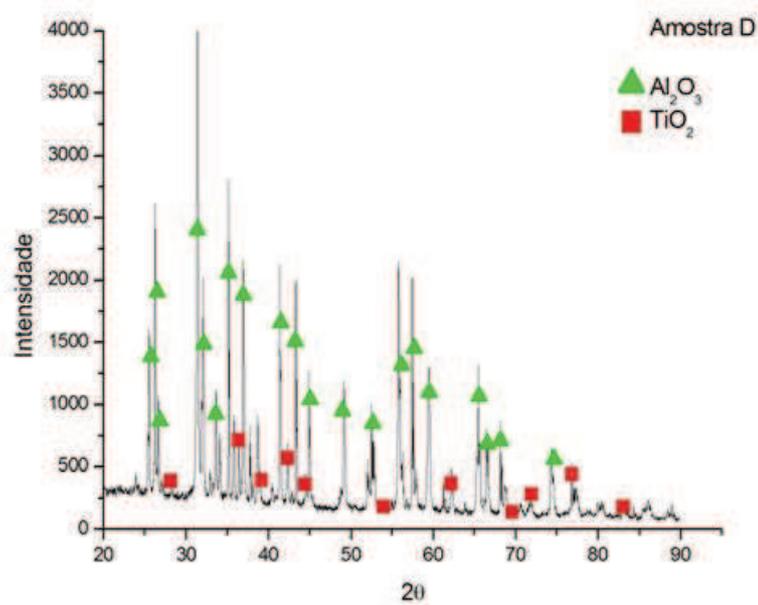


Figura 4.6 – Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas.
(d) Amostra D 1,5% de La_2O_3 .

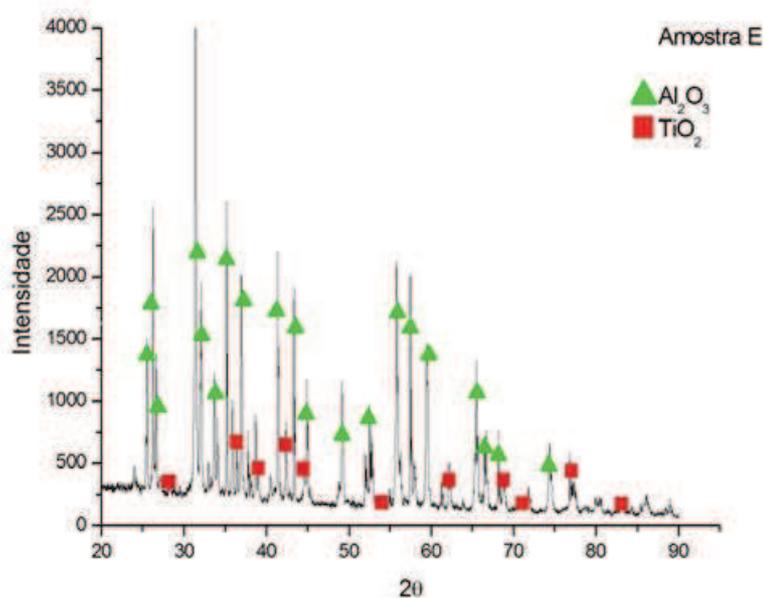


Figura 4.6 – Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1390°C por 24 horas.
(e) Amostra E 2,0% de La₂O₃.

Pelas intensidades dos picos da Al₂O₃ houve aumento da γ -Al₂O₃ com pequena redução da α -Al₂O₃, confirmados no plano (202) no ponto aproximadamente de 46°, e nos planos (018) ~64° e (214) ~66° respectivamente.

No TiO₂, pelas intensidades dos picos houve redução da bruquita, confirmados nos planos (004) em 36,5° e (105) em 54.

Devido a pouca quantidade de óxido de lantânio que foi utilizado neste trabalho, não foi possível identificar nenhum pico deste.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos através da análise do MEV, mostrados na Figura 4.7 (a)-(e), mostra boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partículas dos compósitos sinterizados a 1390°C por 40 horas. As amostras C e D, respectivamente com 1,0% e 1,5% de La₂O₃, tiveram melhores resultados quanto à homogeneidade de tamanho de partícula.

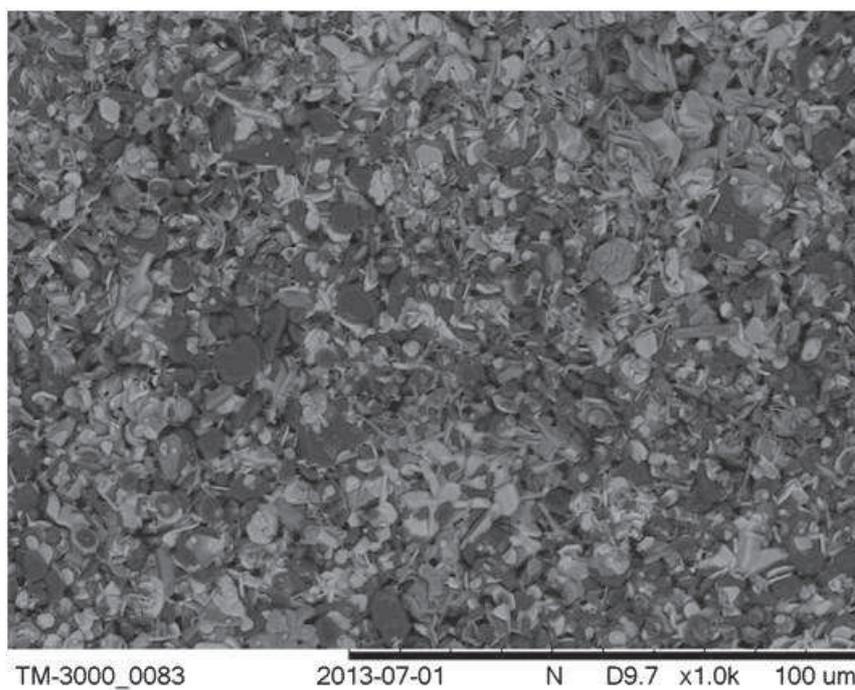


Figura 4.7 – Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x.
(a) Amostra A com 0,0% de La_2O_3 .

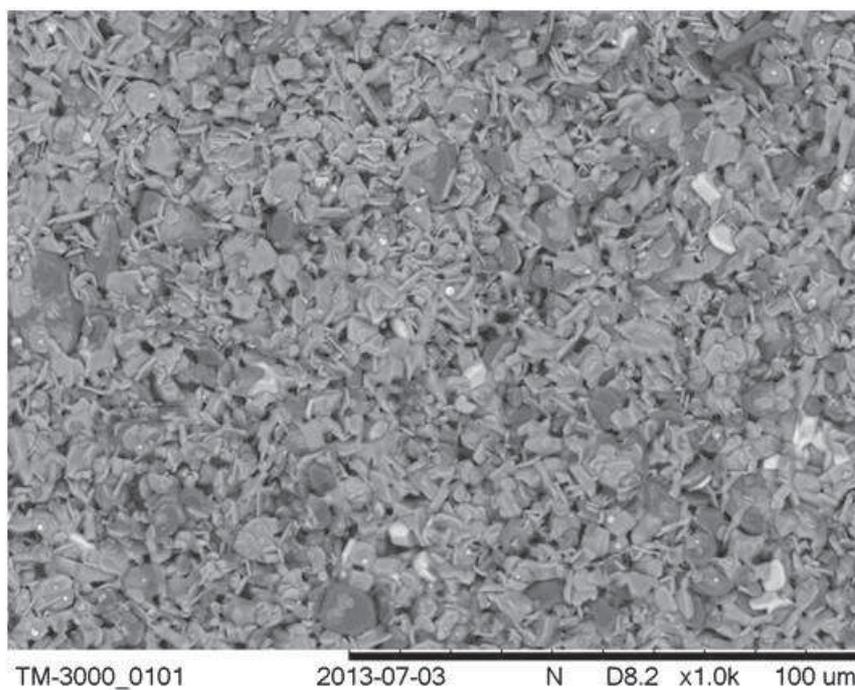


Figura 4.7 – Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x.
(b) Amostra B com 0,5% de La_2O_3 .

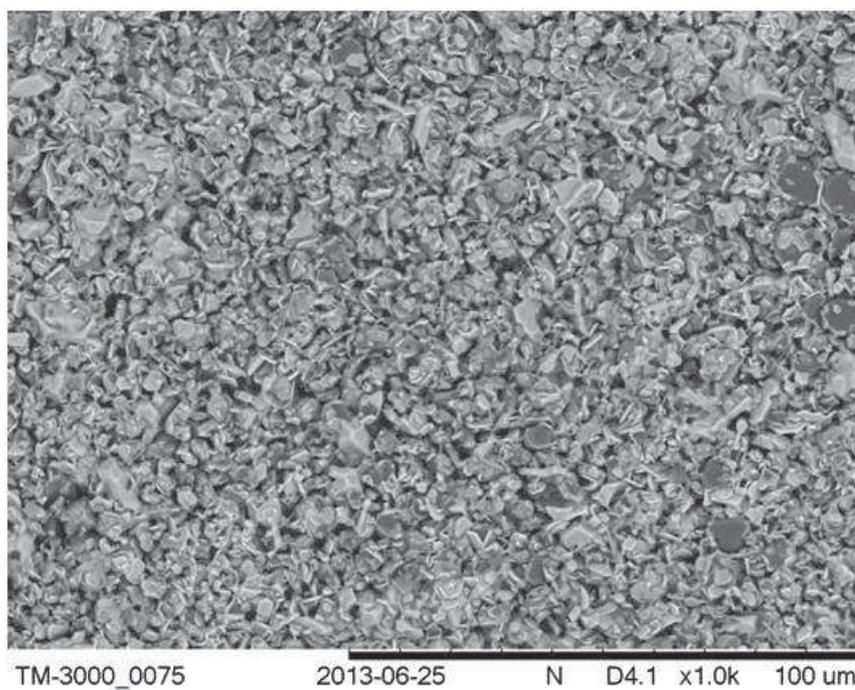


Figura 4.7 – Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x.
(c) Amostra C 1,0% de La_2O_3 .

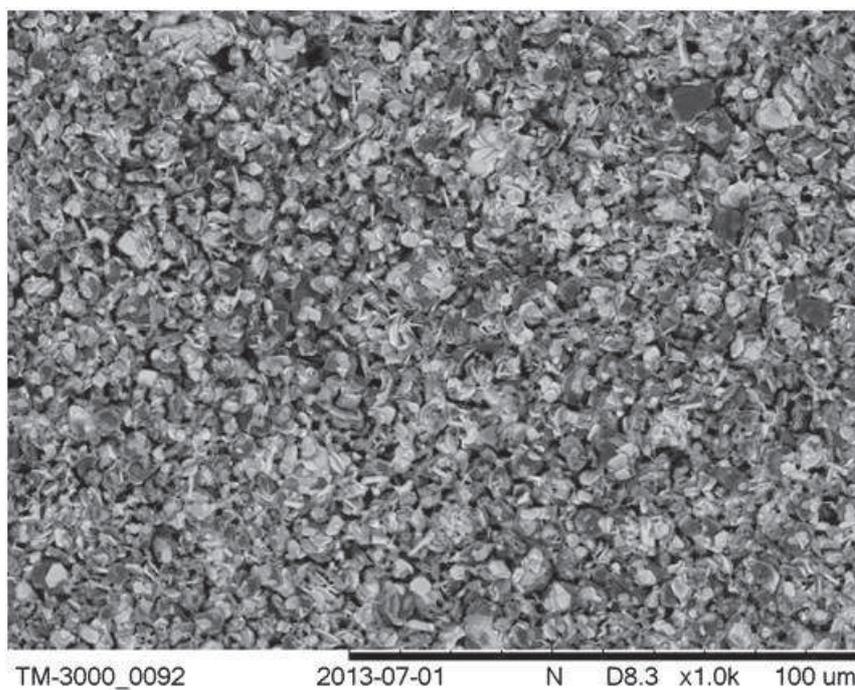


Figura 4.7 – Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x.
(d) Amostra D 1,5% de La_2O_3 .

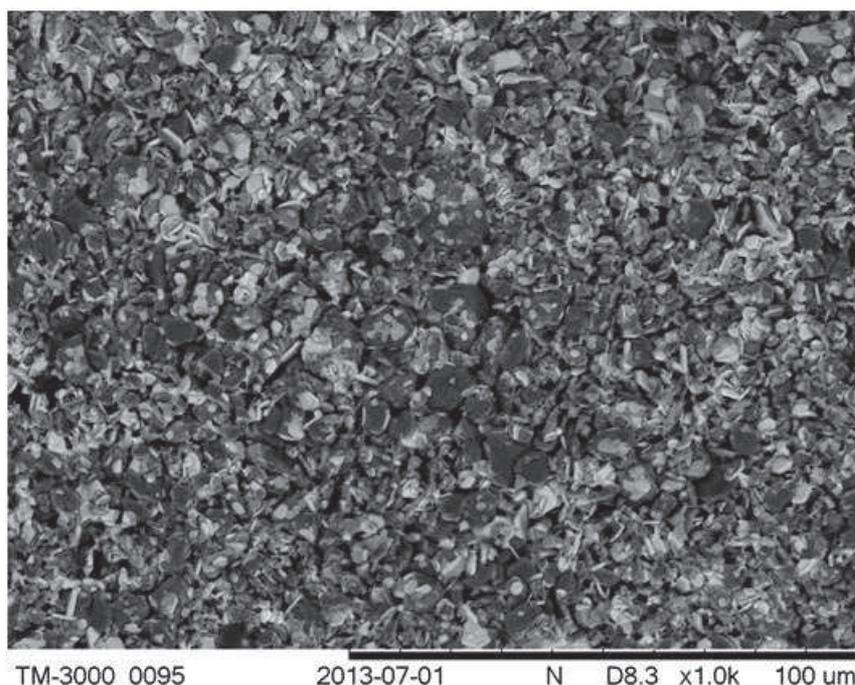


Figura 4.7 – Resultados obtidos do MEV com magnificação de 1000x.
(e) Amostra E 2,0% de La_2O_3 .

De acordo com os resultados, das cinco amostras, obtidos de MEV com magnificação de 2500x, Figura 4.8 (a)-(e), mostra alguns grãos com tamanhos relativamente grandes, isso se deve ao fato da quantidade significativa de TiO_2 que utilizamos nos nossos compósitos, a saber 35% em peso. Nas amostras que há La_2O_3 , Figura 4.8 (b)-(e), percebe-se a diminuição do tamanho dos grãos, de modo que o óxido de lantânio parece atuar como um agente de refinamento do grão, através de processo de sinterização em fase sólida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas em distribuição e tamanho de grão.

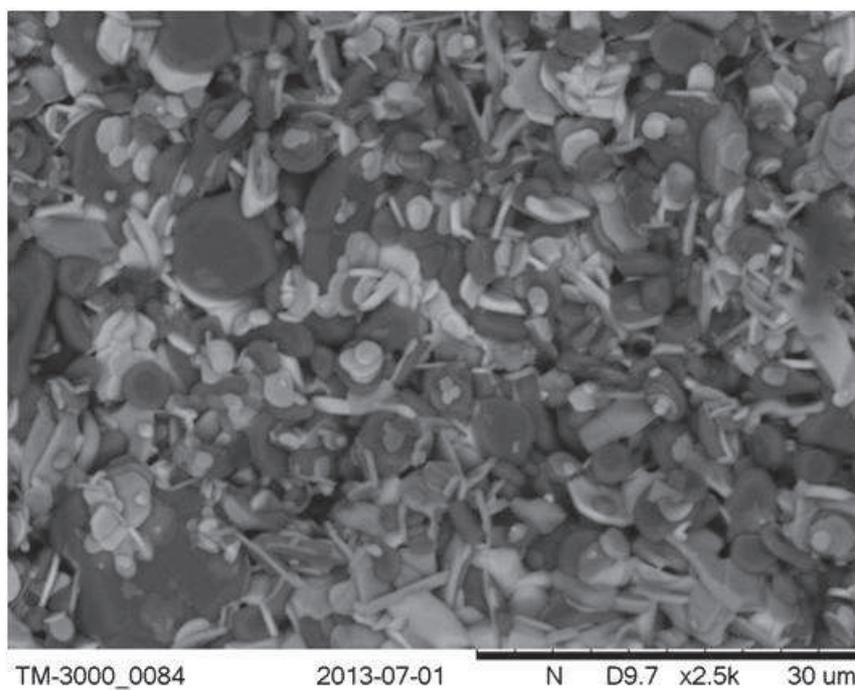


Figura 4.8 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x.
(a) Amostra A com 0,0% de La_2O_3 .

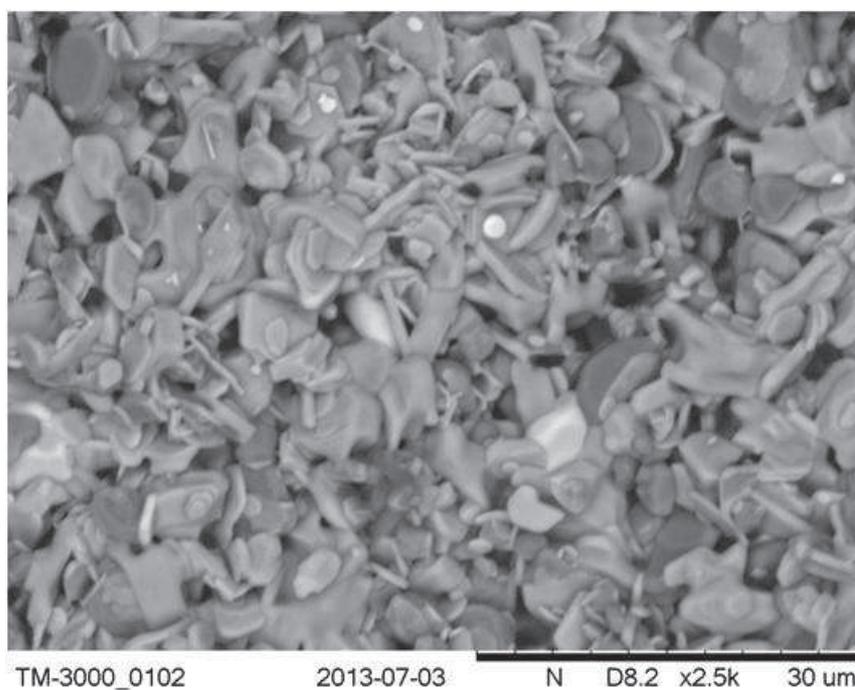


Figura 4.8 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x.
(b) Amostra B com 0,5% de La_2O_3 .

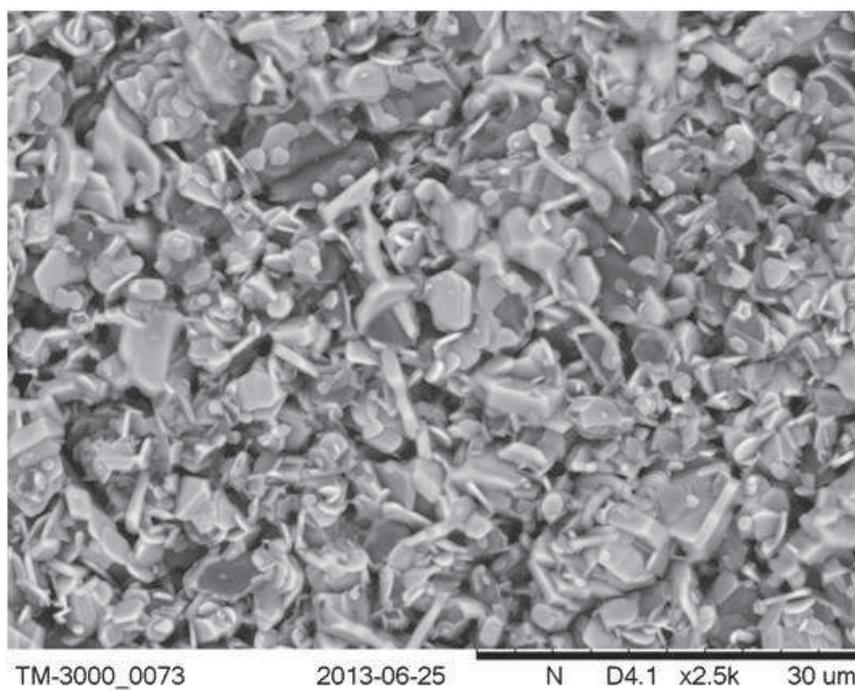


Figura 4.8 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x.
(c) Amostra C 1,0% de La_2O_3 .

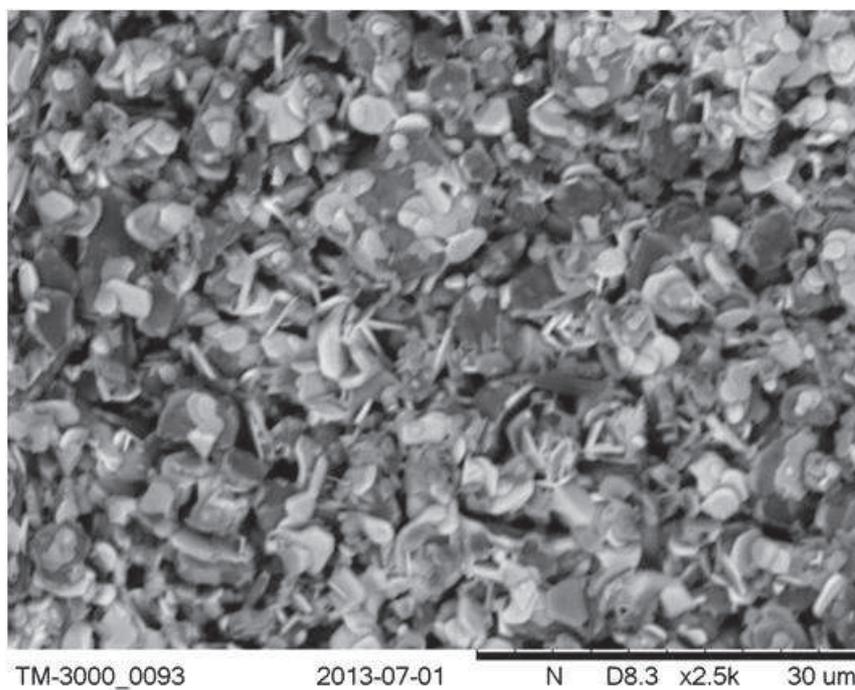


Figura 4.8 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x.
(d) Amostra D 1,5% de La_2O_3 .

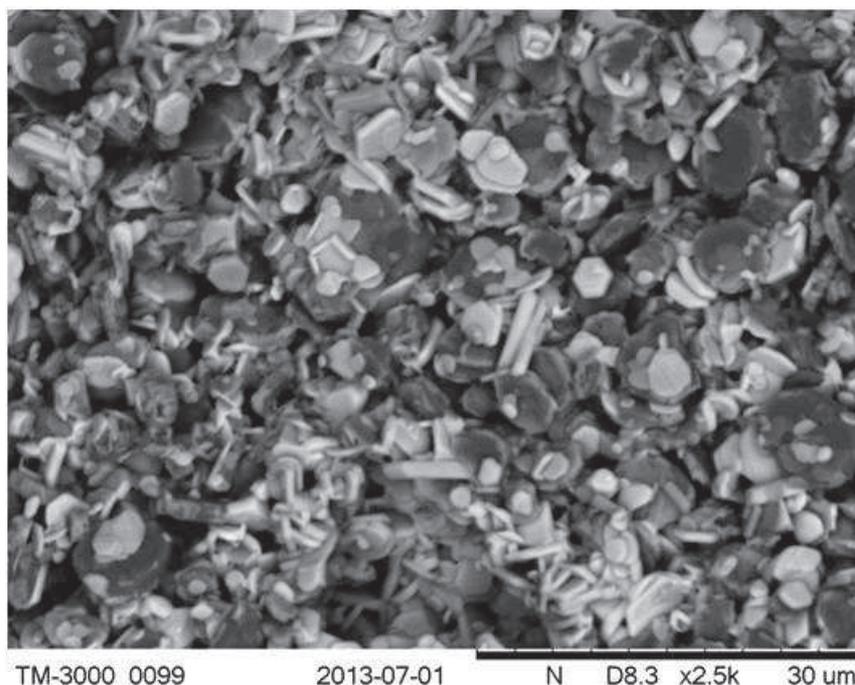


Figura 4.8 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 2500x.
(e) Amostra E 2,0% de La_2O_3

4.3 Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas

4.3.1 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza vickers foram feitos nas cinco amostras e em cada uma das três rotas de sinterização que utilizamos na realização desse trabalho, tais:

Rota 1: 1300°C por 24 horas

Rota 2: 1390°C por 24 horas

Rota 3: 1390°C por 40 horas.

Foram realizadas 15 indentações em toda a superfície da pastilha, e descartadas as 5 mais discrepantes, e das 10 finais foi feita uma média simples para obter por fim a dureza média dos cinco compósitos cerâmicos.

Os melhores resultados obtidos de dureza foram da amostra D, com 1,5% de La_2O_3 , com dureza média de 175,68HV, usando a rota 3 de sinterização, mas mesmo assim a dureza obtida foi insuficiente para utilização da pastilha como ferramenta de corte. Os baixos valores de dureza se devem ao fato de que não conseguimos sinterizar as amostras em temperaturas acima de 1400°C, devido à limitação do nosso equipamento. Os resultados foram plotados em gráficos de microdureza vickers x % La_2O_3 para melhor visualização, Figuras 4.9 a 4.12.

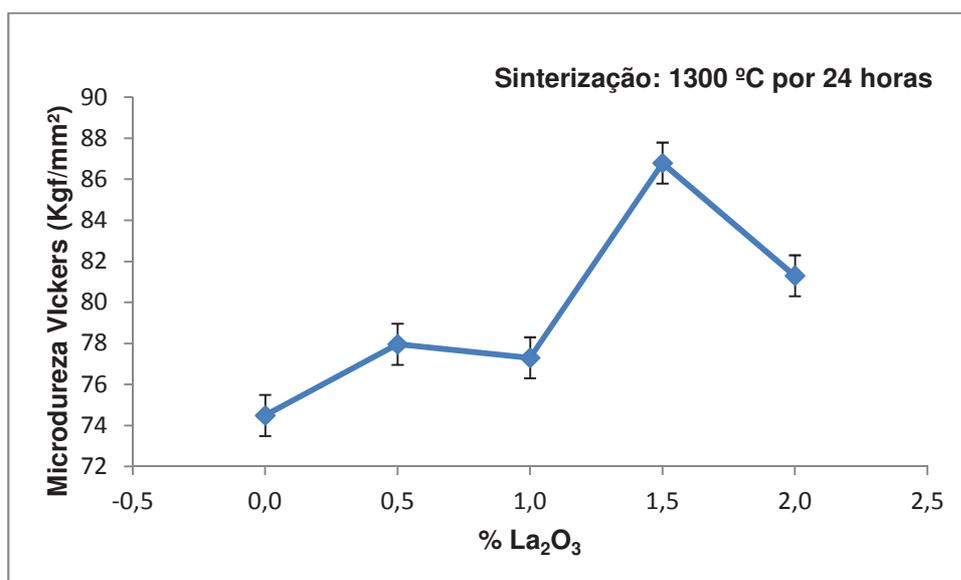


Figura 4.9 – Resultado de microdureza vickers na rota 1 de sinterização, 1300°C por 24 horas.

Amostras	HV (Kgf/mm ²)	Desvio Padrão
0,0%	74,49	9,54
0,5%	77,96	8,56
1,0%	77,30	8,55
1,5%	86,79	15,91
2,0%	81,30	8,64

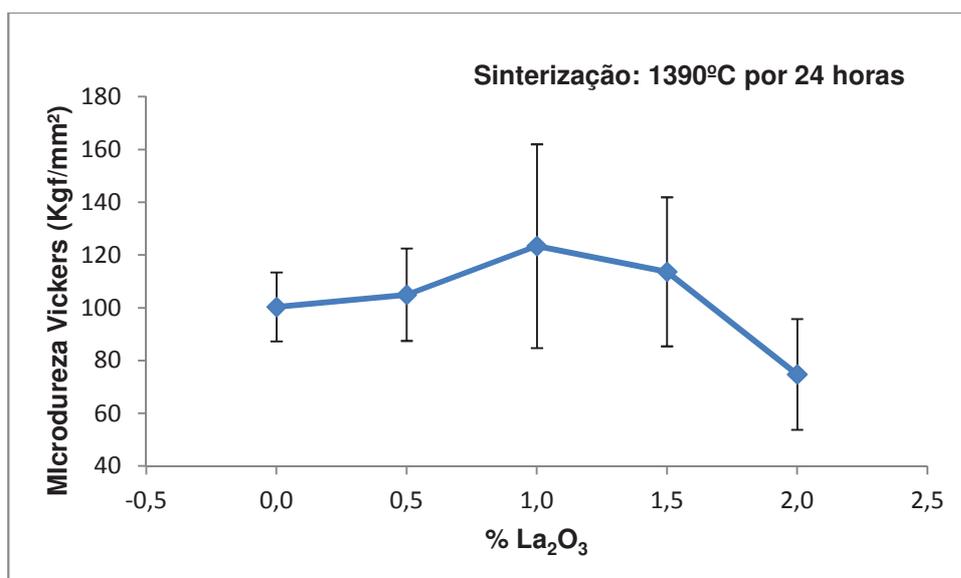


Figura 4.10 – Resultado de microdureza vickers na rota 2 de sinterização, 1390°C por 24 horas.

Amostras	HV (Kgf/mm ²)	Desvio Padrão
0,0%	100,32	13,06
0,5%	104,95	17,49
1,0%	123,37	38,63
1,5%	113,65	28,25
2,0%	74,76	21,00

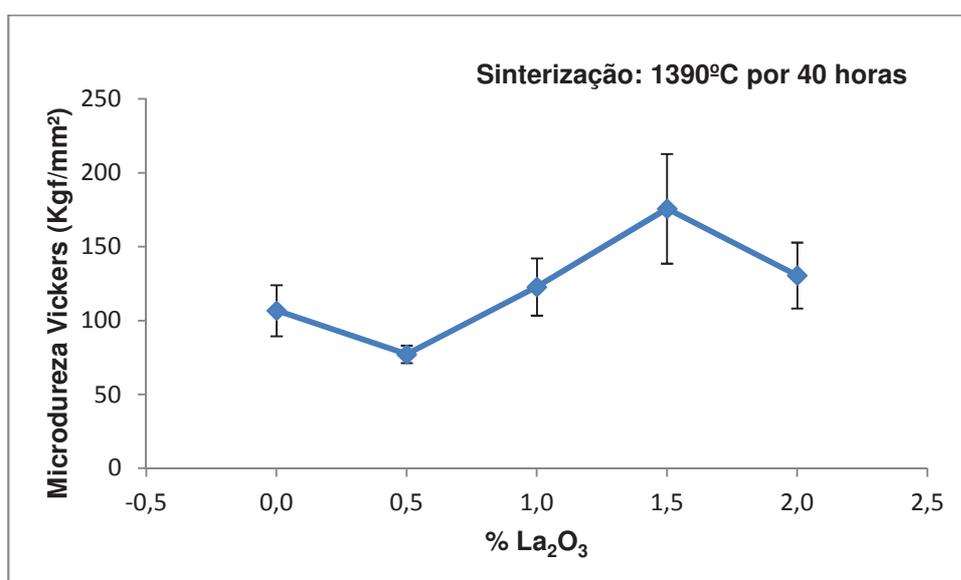


Figura 4.11 – Resultado de microdureza vickers na rota 3 de sinterização, 1390°C por 40 horas.

Amostras	HV (Kgf/mm ²)	Desvio Padrão
0,0%	106,72	17,29
0,5%	77,14	5,91
1,0%	122,76	19,38
1,5%	175,68	37,11
2,0%	130,54	22,28

Observa-se que em todas as rotas de sinterização da amostra com 2,0% de La_2O_3 houve uma queda na dureza quando comparada com a amostra de 1,5% e La_2O_3 , isso mostra que a quantidade máxima de reforço de La_2O_3 que é útil é de até 1,5%, pois acima desse valor claramente se ver uma diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

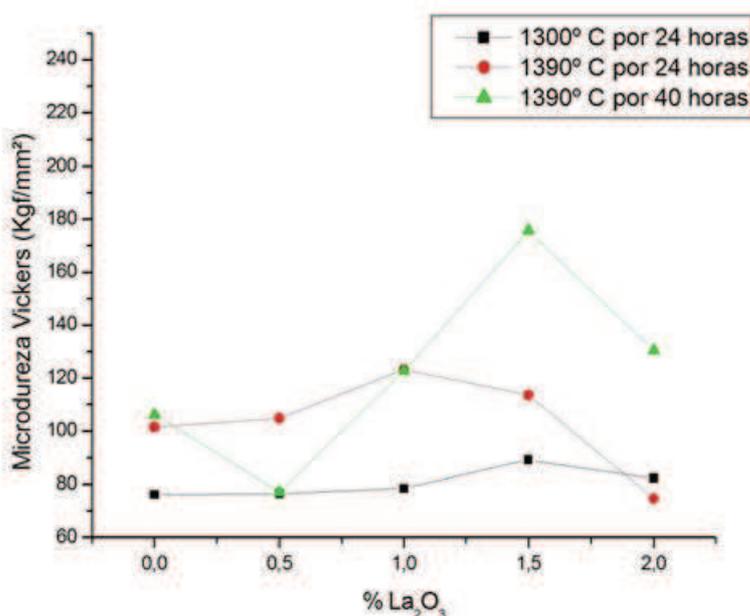


Figura 4.12 – Comparação dos resultados de microdureza vickers nas três diferentes rotas de sinterização.

Observa-se na Figura 4.12 que o aumento da quantidade de óxido de lantânio no compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ é conveniente até 1,5%; acima desse valor ao invés de melhorar na propriedade mecânica, microdureza vickers, prejudica-a, perdendo cerca de 25% de dureza. Em contrapartida, comparando as amostras C e D, percebe-se que com o aumento de 0,5% de La_2O_3 , nota-se um aumento de 30,12% na dureza, obtendo o melhor resultado de todas as rotas de sinterização e amostras.

5. CONCLUSÕES

- Observou-se através dos resultados da análise de difração de raios-x após a sinterização que nenhuma nova fase foi formada, além das características dos óxidos precursores, indicando a formação do compósito. Porém houve variação na concentração delas.
- De acordo com o resultado da análise de tamanho de partícula antes e após moagem de 24 horas, observou-se redução do diâmetro médio de partícula de 95,25%, o que se mostrou adequado para melhor sinterização dos compósitos, visto que esta diminuição aumenta a velocidade de reação da matéria prima durante a sinterização.
- A análise térmica diferencial nos mostrou a estabilidade dos compósitos estudados a partir da temperatura de 460°C, significando que não ocorreram novas mudanças de fases.
- Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura mostraram-se satisfatório no que diz respeito à boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partícula dos compósitos sinterizados a 1390°C por 40 horas, as amostras com 1,0% e 1,5% de La_2O_3 tiveram melhores resultados no que tange esses aspectos.
- De acordo com os resultados obtidos pelo ensaio de microdureza vickers observou-se que a amostra com 1,5% de La_2O_3 apresentou melhores resultados de dureza, porém ainda insuficiente para sua utilização como ferramenta de corte.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de sinterização em temperaturas acima de 1400°C para possível obtenção de melhores propriedades mecânicas.
- Realizar testes de usinagem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUANG, C.Z.; WANG, J.; AI, X. Development of new ceramic cutting tools with alumina coated carbide powders. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, UK, v. 40, n. 6, p. 823–832, 2000.
- [2] FERRARESI, D. **Fundamentos da Usinagem dos Metais**. São Paulo: Ed. Edgard, 1977. p. 286, 330, 348.
- [3] HUANG, C.Z. *et al.* A study on the development of a composite ceramic tool ZrO₂/(W, Ti)C and its cutting performance. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 129, n. 1-3, p. 349-353, 2002.
- [4] DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. São Paulo: Ed. Mm, 1999. p. 79, 93-94.
- [5] SANTOS, S. C. **Aspecto Tribológicos da Usinagem dos Materiais**. São Paulo: Ed. Artliber, 2007. p. 100-101, 109.
- [6] DAVIM, J. P. **Princípios da Maquinagem**. Portugal: Ed. Técnicas Publindústria, 2008. p. 119.
- [7] XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives. **Ceramics International**, v. 32, n.6, p. 423-429, 2006.
- [8] _____. Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials. **Mater**, v. 11, n. 5, p. 46-50, 1997.
- [9] XU, C.; AI, X. Applications of rare earth elements in oxide, carbide and boride ceramic materials. **Bull Chinese Ceram Soc**, v. 17, n. 3, p. 64-68, 1998.
- [10] CHAE, K.W.; KIM, D. Y. Effect of Y₂O₃ addition on the densification of an Al₂O₃-TiC composite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 7, p. 1857-1862, 1993.
- [11] XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Mechanical property and cutting performance of yttrium reinforced Al₂O₃/Ti(C,N) composite ceramic tool material. **J. Mater. Eng. Perform.**, v.10, n. 1, p. 102-107, 2001.

[12] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 6-7, 21, 303, 321, 334-338, 342, 349-350, 423, 425, 443.

[13] VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciências dos materiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. p. 199-201.

[14] HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials**. UK: Cambridge University Press, 2005. p. 324.

[15] KINGERY, W.D. **Introduction to ceramics**. London: John Wiley & Sons, 1960. p. 5-6.

[16] JACK, D.H. Ceramic Cutting Tool Materials. **Materials & Design**, v. 7, n. 5, p. 267- 273, 1986.

[17] CHIAVERINI, V. **Materiais para Ferramentas**. São Paulo: Metalurgia ABM. *apud* FERRARESI, D. **Fundamentos da Usinagem dos Metais**. São Paulo: Ed. Edgard, 1977.

[18] SMITH, G. T. **Cutting tool technology: industrial handbook**. UK: British Library, 2008. p. 6-7; 9; 19; 22; 25-29.

[19] CORREA, A. S. *et al.* **Estudo sobre Ferramentas de Corte Cerâmicas com Geometria Definida**. Santa Catarina: Ed. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

[20] WILSON, F. W. **Machining With Carbides and Oxides**. New York: McGraw-Hill, 1962.

[21] ZHAO, J.; AI, X.; HUANG, X.P. Relationship between the thermal shock behavior and the cutting performance of a functionally gradient ceramic tool. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 129, p. 161-166, 2002.

[22] KUMAR, A. S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. **Tribology International**, v. 39, p. 191–197, 2006.

- [23] XIKUN, L. *et al.* Composition, Characteristics and Development of Advanced Ceramic Cutting Tools. **Journal of rare earths**, v. 125, p. 287-294, 2007.
- [24] XING, A. *et al.* Development of an advanced ceramic tool material—functionally gradient cutting ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. A248, p. 125–131, 1998.
- [25] CHAIN, R. Mechanical properties and microstructure of whisker reinforced Al₂O₃ matrix composite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, p. 1636-1640, 1989.
- [26] LANGE, F.F. Transformation toughening-contribution to fracture. **J. Mater. Sci.**, v.17, p. 235-241, 1982.
- [27] KUMAR, A. S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T. Development of alumina–ceria ceramic composite cutting tool. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.22, p. 17–20, 2004.
- [28] XING, A.; ZHAOQIAN, L.; JIANXIN, D. Development and Perspective of Advanced Ceramic Cutting Tool Materials. **Key Engineering Materials**, v. 108-110, p. 53-66, 1995.
- [29] EVANS, A.G. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 2, p. 187-206, 1990.
- [30] KUMAR, A. S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T. Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 21, p. 109-117, 2003.
- [31] CASTRO, S.L. *et al.* Wear Performance of Ceramic Cutting Tool Materials when Cutting Steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 28, p. 25-36, 1991.
- [32] XU, C.H. **Design and Simulation of Composite Ceramic Cutting Tool Materials and their Application**, 1998. [Dissertação]. Shandong University of Technology, Jinan, 1998.
- [33] AI, X.; XIAO, H. **Machining with Ceramic Cutting Tools**. Machinery Industry Press, Beijing, p. 155–164.

[34] HUANG, C.Z. *et al.* A study on the development of a composite ceramic tool $ZrO_2/(W,Ti)C$ and its cutting performance. **J. Mater. Process. Technol.** v. 129, p. 349–353, 2002.

[35] ACCHAR, W. *et al.* Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina–niobium carbide composites. **Ceram. Int.**, v. 27, p. 225-230, 2001.

[36] KUMAR, A.S. *et al.* Yttria ceramics: cutting tool application. **Mater. Lett.**, v. 58, p. 1808–1810, 2004a.

[37] _____. Development of alumina–ceria ceramic composite cutting tool. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.** v. 22, p. 17– 20, 2004b.

[38] XU, C.H. *et al.* Wear behavior of $Al_2O_3/Ti(C,N)/SiC$ new ceramic tool material when machining tool steel and cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 4633–4637, 2009.

[39] _____. Rare earth ceramic cutting tool and its cutting behavior when machining hardened steel and cast iron. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 492, 2010.

[40] BRANDT, G.; OLSSON, B. **$Al_2O_3_TiN$, a new tougher composition for ceramic cutting tools**. Metal Powder Report Conference, Luzern, 1983.

[41] BALDONI, J.G.; BULJAN, S.T. Ceramics for machining. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 67, p. 381–386, 1988.

[42] ADAMS, J.H. Ceramic Cutting Tools, **Engineering Materials Handbook**, v. 4, Ceramics and Glasses, The Materials Information Society, Metals Park, Ohio, 1991

[43] AI, X. *et al.* Development and perspective of advanced ceramic cutting tool material. **Key Eng. Mater**, v. 108-110, p. 98–112, 1995.

[44] LI, X.S. Ceramic cutting tools: an introduction. **Key Eng. Mater**, v. 96, p. 1-18, 1994.

- [45] AI, X.; LI, Z.Q.; DENG, J.X. Development and perspective of advanced ceramic cutting tool material. **Key Engineering Materials**, v. 98, p. 108-110, 1995.
- [46] XU, C. et al. Rare earth ceramic cutting tool and its cutting behavior when machining hardened steel and cast iron. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 492, 2010.
- [47] GONG, J. *et al.* The influence of TiC-particle-size on the fracture toughness of Al₂O₃-30 wt.%TiC composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2377, 2001.
- [48] RAK, Z.S.; CZECHOWSKI, J. Manufacture and properties of Al₂O₃-TiN particulate composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 373, 1998.
- [49] FU, C.T. *et al.* Microstructure and mechanical, properties of Cr₃C₂ particulate reinforced Al₂O₃ matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 2671, 1994.
- [50] STEMMER, C. E. **Ferramentas de corte: ferramentas simples de tornear**. 2ed. Florianópolis: Ed da UFSC, 1989.
- [51] ASSIS, J. M. K. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. [Dissertação] São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.
- [52] WYCKOFF, R.W.G. **Crystal structures**, v. 2, New York: Interscience, 1964.
- [53] _____ . **Crystal structures**, v. 3, New York: Interscience, 1965.
- [54] RYSHKEWITCH, E. **Oxide ceramics: Physical chemistry and technology**. London: Academic Press, 1960.
- [55] SANTOS, P. S. **Tecnologia das Argilas**. Vol.2, São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

[56] FLOCK, W. M. Bayer: Processed Aluminas *In*: ONODA JR., G.Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. p. 85-100.

[57] LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio**. [Dissertação] Salvador: Universidade Federal da Bahia, Instituto de química, 2007.

[58] SALLES, M. C. F. **Fabricação de Compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita**. [Dissertação] Minas Gerais: Universidade Estadual de Minas Gerais, 2008.

[59] CHAWLA, K.K. Ceramic matrix materials. **Ceramic matrix composites**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 32-33.

[60] SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. [Dissertação] Lorena: Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

[61] FILHO, R. B. S. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de química, 2007.

[62] HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

[63] SILVA, M. F. P. **Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico**. [Tese] São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2011.

[64] KUMAR, A. S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T. Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 25, p. 214, 2007.

[65] ZHAO, S. K.; XU, C. H. Effects of CeO₂ on the mechanical property and microstructure of 3Y-TZP nanocomposite ceramic die material. **Key Engineering Materials**, v. 42, p. 434-435, 2010.

- [66] RÊGO, S. A. B. C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica Al₂O₃-TiO₂ reforçada com óxido de terras raras céria e lantânia para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera.** [Tese] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.
- [67] SANTOS, T. W. G. **Desenvolvimento e fabricação de tanques de armazenamento de petróleo cru revestido com compósito cerâmico baseado em alumina- zircônia.** [Dissertação] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2011.
- [68] REED, J. **Introduction to the principles of ceramic processing.** John Willey & Sons. New York, 1987
- [69] SILVA, C. C. G. **Estudos de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio.** [Dissertação] São Paulo: IPEM, 2000.
- [70] THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy.** London: The Institute of Materials, 1993.
- [71] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.** 2ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [72] SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais.** 3 ed . Ed. Mc Graw-Hill. Portugal, 1998.
- [73] SEEBER, A. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal.** [Tese] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [74] SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. Teoria de sinterização por fase sólida - uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 289, 1998.
- [75] BARROS, J. V. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba₂HoZrO_{5,5} à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura.** [Dissertação] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2003.

[76] TONELLO, K. P. S. **Compósitos à base de Al_2O_3 , com adições de NbC e de MgO**. [Dissertação] São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, 2009.

[77] CHIANG, Y. et al. Physical Ceramics. **Principles for ceramic science and engineering**. John Wiley & Sons, New York, 1997.

[78] MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. . [Tese] Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004.

[79] MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. [Dissertação] São Carlos: Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 1989.

[80] CH'NG, H.N.; JINGZHE, P. Sintering of particles of different sizes. *Acta Mater.*, v.55, p.813-824, 2007.

[81] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1996.

[82] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. A. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 111-112, 2001.

[83] PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.

[84] KHAN, H. **Apostila Difração de raios-x**. PMI-2201.

[85] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[86] FERREIRA, R. A. S. **Transformação de fase – aspectos cinéticos e morfológicos**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2002.

[87] SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos**. Ed Edgard Blucher Ltda, 1982. p. 123-125.

[88] JCPDS - Joint Commite on Powder Diffraction Starndard, International Center of Diffraction Data.

[89] MORAES, F. A. et al. Pigmento inorgânico nanoestruturado a base de Al_2O_3 dopado com cromo. Paraná. **XX Congresso de Iniciação Científica. III Mostra Científica**, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

[90] SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M. Efeito do teor metálico em catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.

[91] WANG, Y. et al. Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 coatings on titanium alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8603-8610, 2009.

[92] _____. Laser remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 - TiO_2 coatings at different laser power. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3559-3566, 2010.

[93] RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. (org.) **Apostila Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Caracterização de Materiais.

[94] THYSSEN, V. V. **Catalisadores de Ni suportado em La_2O_3 e SiO_2 aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol**. [Dissertação] São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.

[95] NIASARI, M. S., HOSSEINZADEH, G., DAVAR, F. Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p. 4098-4103, 2011.

[96] MURUGAN, A. *et al.* Eu^{3+} doped lanthanum oxide nanowhiskers: microwave hydrothermal synthesis, characterization and photoluminescence properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.39, p. 3974-3977, 2006.

[97] NIEMINEN, M.; PUTKONEN M.; NIINISTO, L. Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposite from β -diketonate precursor. **Applied Surface Science**. v. 174, p. 155-165, 2001.

[98] MÉNDEZ, M *et al.* **Inorganic Chemistry**. v. 51, p. 6139-6146, 2012.

[99] TSOUTSOU, D *et al.* Infrared spectroscopy and x-ray diffraction studies on the crystallographic evolution of La₂O₃ films upon annealing. **Microelectronic Engineering**. v. 85, p. 2411-2413, 2008.

[100] HE, J. *et al.* **Sensors and Actuators B**. v. 182, p. 170-175, 2013.