



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA-CARBETO
DE NIÓBIO POR SINTERIZAÇÃO NÃO-CONVENCIONAL

Presentada por:

Laís Ribeiro Rodrigues Alecrim

Directoras:

María Dolores Salvador Moya

María Amparo Borrell Tomás

Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Valencia, Julio 2017

LAÍS RIBEIRO RODRIGUES ALECRIM

Desenvolvimento de nanocompósitos de alumina-carbeto de nióbio por sinterização não-convencional

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo e à *Universitat Politècnica de València* como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais e em *Ingeniería y Producción Industrial*.

Áreas de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria (USP). *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica* (UPV).

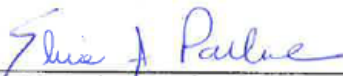
Directoras: Maria D. Salvador Moya (UPV)
María Amparo Borrell Tomás (UPV)
Eliria M. J. Agnolon Pallone (USP).

Valencia, Julio 2017

LAÍS RIBEIRO RODRIGUES ALECRIM

**Desenvolvimento de nanocompósitos de alumina-carbeto de nióbio por
sinterização não-convencional**

Banca Examinadora:



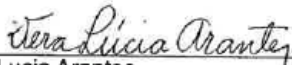
Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone – Presidente da Banca Examinadora
Profa. Dra. FZEA/USP – Orientadora



Conrado Ramos Moreira Afonso
Prof. Dr. DEMa/UFSCar



Alfonso Cristóbal Cárcel González
Prof. Dr. UPV



Vera Lucia Arantes
Profa. Dra. EESC/USP



João Adriano Rossignolo
Prof. Dr. FZEA/USP



Sylma Carvalho Maestrelli
Profa. Dra. Unifal

Pirassununga, 25 de julho de 2017.

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas muito especiais que sempre estiveram do meu lado, acreditando nos meus sonhos e me dando coragem para alcançá-los, em particular à Cleide Ribeiro da Silva, minha mãe.

VITAE

- Licenciatura em Formação de Professores – Química pela Universidade de Franca (UNIFRAN), 2013.
- Bacharelado em Química Industrial pelo Centro Universitário da Fundação Educacional Guaxupé (UNIFEG), 2010.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por todas as oportunidades e bênçãos durante toda a minha vida. Tenho certeza que Eles continuarão me iluminando, me guiando e me protegendo.

À minha mãe guerreira, Cleide, por ser a maior amiga e companheira, que sempre me ouve e tem os melhores e sinceros conselhos. Não existem palavras para lhe agradecer por tudo.

Ao meu pai, Julio Wilson, que também acredita nos meus sonhos e torce pelo meu sucesso.

À minha orientadora Eliria Pallone por compartilhar seus conhecimentos, sempre estar disponível para me atender e confiar na minha competência. Não poderia ter encontrado uma docente melhor para me orientar.

À minha orientadora estrangeira Maria Dolores Salvador Moya, por ter me recebido de portas abertas, sempre preocupada com meu bem-estar e adaptação e me ajudando no que fosse necessário.

À minha co-orientadora estrangeira, Dra. Amparo Borrell, por ter me auxiliado em todas as atividades desenvolvidas durante o meu Doutorado Sanduíche, desde a parte experimental, até a acadêmica e burocrática.

À Dra. Julieta A. Ferreira por ter lembrado do meu nome e com isso tornado possível a realização de um sonho. Obrigada por todo o auxílio neste projeto.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram, acreditaram na minha capacidade e comemoraram todas as minhas conquistas. Devo muito a todos vocês.

Aos meus amigos pelas longas conversas, conselhos, disponibilidade nos momentos difíceis e também alegres. Em especial a Nayara Coimbra, Flávia Machado, Thauane Sartori, Kátia Santos, Isabela Lavagnini, João Vitor Campos, Raphael Salem, Renata Osch e aos companheiros de “*Piso*” em Valencia: Amanda Cruz, Caroline Ribeiro, Maíra Scarpelli e Ludmilla Freire.

Às amizades feitas na Espanha: Álvaro Presenda e Andrea Jimena, Pablo Carpio e Sonia Macian, Emílio Rayón e Silvia Lara, Leonardo Fanton, Luz Mendoza e Monserrat. Obrigada pelas longas conversas, pelos momentos de diversão, por me apresentarem o

Café Bombom e também pelas aulas de espanhol, história, geografia, gastronomia e partidas de Pádel (lembrando que eu venci todas!). Vocês tornaram esse 1 ano ainda mais inesquecível. “Que a força esteja com vocês!”

Aos meus professores, que foram fundamentais no meu desenvolvimento educacional e pessoal desde o Ensino Fundamental. Eu tenho muita sorte por ter excelentes mestres na minha caminhada. Vocês merecem ser mais valorizados! Em especial à D. Maria Helena Farrite, Silvana Figueiredo e Andrea Caron, que continuam torcendo pela minha vitória.

Ao Departamento de Engenharia de Biosistemas da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo e ao *Instituto de Tecnologia de Materiales* da *Universitat Politècnica de València* pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, com cotutela entre as duas instituições.

Ao *Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología* (*Consejo Superior de Investigaciones Científicas*) da Universidade de Oviedo, Principado de Astúrias - Espanha e a Carlos F. Gutiérrez-González pela realização da sinterização por *Spark Plasma Sintering*.

Ao Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas - ITACA, da Universitat Politècnica de València - Valencia, Espanha pela realização da síntese por micro-ondas.

À Dra. Vera Lucia Arantes e à Escola de Engenharia de São Carlos – USP pela disponibilização do moinho planetário usado na desaglomeração do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de doutorado e do projeto CAPES-PVE (processo nº 23038.009604/2013-12), edital 71/2013.

“Toda reforma interior e toda mudança para melhor dependem exclusivamente da aplicação do nosso próprio esforço.”

Immanuel Kant

RESUMO

Nanocompósitos de matriz de alumina (Al_2O_3) reforçada com uma segunda fase nanométrica apresentam melhores propriedades mecânicas, especialmente dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, quando comparado à matriz monolítica. O carbeto de nióbio (NbC) possui propriedades que o tornam um material de reforço ideal em cerâmicas de matriz Al_2O_3 , como alto ponto de fusão e dureza, baixa reatividade química e coeficiente de expansão térmica similar à Al_2O_3 , prevenindo o aparecimento de trincas que diminuem a resistência do material. As maiores reservas de nióbio estão localizadas no Brasil e o estudo em torno do seu aproveitamento é importante para o país. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar nanocompósitos de matriz de Al_2O_3 contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de NbC obtidos por moagem reativa de alta energia, usando sinterização convencional, *Spark Plasma Sintering* (SPS) e micro-ondas. Para isso, os pós nanométricos precursores de Al_2O_3 -NbC foram obtidos por moagem reativa de alta energia, realizada por 330 minutos em moinho tipo SPEX, desaglomerados, lixiviados com ácido clorídrico, adicionados à matriz de Al_2O_3 na proporção de 5% em volume e secos sob fluxo de ar. Os pós de Al_2O_3 -5%vol.NbC foram sinterizados por diferentes métodos: convencional em atmosfera de argônio, micro-ondas e SPS, usando diferentes temperaturas. Os pós precursores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medida de tamanho de partículas. Os nanocompósitos sinterizados convencionalmente e por SPS foram caracterizados quanto a sua microestrutura, densidade aparente em relação a densidade teórica e dureza por nanoindentação. Os nanocompósitos sinterizados por SPS foram caracterizados quanto ao módulo de Young por nanoindentação, tenacidade à fratura e resistência a flexão em três pontos. Os nanocompósitos sinterizados convencionalmente e por SPS foram caracterizados quanto à resistência ao desgaste por ensaios esfera no disco, usando esferas de WC-6%Co com cargas de 30 e 60 N e esferas de Al_2O_3 com cargas de 15 e 30 N. Os resultados mostram que a moagem reativa de alta energia foi completa e efetiva na obtenção de pós nanométricos, com tamanhos de cristalito

iguais a 9,1 e 9,7 nm, para Al_2O_3 e NbC, respectivamente. Além disso, a desaglomeração, após o processo de moagem reativa de alta energia, foi eficaz na dispersão das inclusões de NbC na matriz de Al_2O_3 . No entanto, não foi possível obter nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC com alta densidade usando os processos de sinterização convencional (92-93 %DT) e micro-ondas (80-90 %DT). No processo de sinterização por SPS, os nanocompósitos apresentaram densidades próximas à teórica (99 %DT) e, conseqüentemente, melhores durezas e resistência ao desgaste, quando comparadas aos materiais obtidos em forno convencional. Os resultados obtidos na caracterização da resistência ao desgaste confirmaram que esta propriedade é influenciada por diversos fatores, como método e temperatura de sinterização, as esferas utilizadas como contra-materiais e cargas aplicadas durante o ensaio. Os resultados indicaram que nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS apresentam potencial para aplicações em diversos segmentos industriais, onde se exige materiais de alto desempenho mecânico e de desgaste.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Alumina-Carbeto de Níbio. Moagem Reativa de Alta Energia. Micro-ondas. *Spark Plasma Sintering*. Desgaste Esfera no Disco.

ABSTRACT

Alumina (Al_2O_3) matrix nanocomposites reinforced with a second nanometric phase have better mechanical properties, especially of hardness, fracture toughness and wear resistance compared to the monolithic alumina material. On the other hand, niobium carbide (NbC), as a second phase reinforcement, has properties that make it an ideal material for Al_2O_3 matrix ceramics, such as high melting temperature, high hardness, low chemical reactivity and a coefficient of thermal expansion similar to the material of Al_2O_3 , thus avoiding the appearance of cracks that diminish the resistance of the material. Currently, the largest reserves of niobium are in Brazil and the study on their use is a very important milestone for the country. Therefore, the aim of this thesis is to obtain and characterize Al_2O_3 matrix nanocomposites with a second phase of 5% of volume of NbC nanoparticles obtained by reactive high-energy milling, using conventional sintering, Spark Plasma Sintering (SPS) and Microwave. For this, the nanometric precursor powders of Al_2O_3 -NbC were obtained by reactive high-energy milling, performed for 330 minutes in SPEX mill, were subsequently deagglomerated, leached with hydrochloric acid, added to the Al_2O_3 matrix in the proportion of 5% of volume and dried under air flow. Powders of Al_2O_3 -5vol.% NbC were sintered by different methods: conventional under an argon atmosphere, microwave and SPS using different temperatures. The precursor powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and particle size measurement. Conventional and SPS sintered nanocomposites were characterized microstructurally, the bulk density and hardness was studied by nanoindentation. SPS sintered nanocomposites were characterized with respect to Young's modulus by nanoindentation, fracture toughness and flexural strength in three points. On the other hand, conventionally sintered and SPS nanocomposites were characterized with respect to wear resistance by the ball-on-disc technique, using WC-6% Co spheres with loads 30 and 60 N and Al_2O_3 spheres with loads 15 and 30 N. The results show that reactive high-energy milling has been complete and efficient in obtaining nanometric powders with crystallite sizes of 9.1 and 9.7 nm for Al_2O_3 and NbC, respectively. In addition, the deagglomer-

ation, after the reactive high-energy milling process, was effective in the dispersion of the NbC inclusions in the Al₂O₃ matrix. However, it has not been possible to obtain high density Al₂O₃-5vol.% NbC nanocomposites using conventional sintering (92-93 %TD) and microwave sintering processes (80-90 %TD). In the sintering process by SPS, the nanocomposites presented densities close to the theoretical (99 %TD) and, consequently, better hardness and resistance to wear compared to the materials obtained in a conventional furnace. The results corresponding to the wear resistance have confirmed that this property is influenced by several factors such as the sintering method and temperature, the spheres used as counter-material and the loads applied during the test. The final results indicated that the Al₂O₃-5vol.% NbC nanocomposites obtained by SPS have a great potential for the different industrial applications, which require materials of high mechanical and wear performance.

Keywords: Nanocomposites. Alumina-Niobium Carbide. Reactive High-Energy Milling. Microwave. Spark Plasma Sintering. Ball-on-disk Sliding Wear.

RESUMEN

Los nanocomposites de matriz alúmina (Al_2O_3) reforzados con una segunda fase nanométrica presentan mejores propiedades mecánicas, especialmente de dureza, tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste, en comparación con el material monolítico de alúmina. Por otra parte, el carburo de niobio (NbC), como refuerzo de segunda fase, presenta propiedades que lo convierten en un material ideal para las cerámicas de matriz Al_2O_3 , tales como alta temperatura de fusión, alta dureza, baja reactividad química y un coeficiente de expansión térmica similar al material de Al_2O_3 , evitando así la aparición de grietas que disminuyen la resistencia del material. Actualmente, las mayores reservas de niobio se encuentran en Brasil y el estudio sobre su uso es un hito muy importante para el país. Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es obtener y caracterizar nanocomposites de matriz de Al_2O_3 con una segunda fase del 5% en volumen de nanopartículas de NbC obtenidos por molienda reactiva de alta energía y, mediante la sinterización convencional, Spark Plasma Sintering (SPS) y microondas. Para ello, los polvos precursores nanométricos de Al_2O_3 -NbC fueron obtenidos mediante molienda reactiva de alta energía, durante 330 minutos en molino SPEX, desaglomerados, lixiviados con ácido clorhídrico, añadidos a la matriz de Al_2O_3 en la proporción de 5% en volumen y secado bajo flujo de aire. Los polvos de Al_2O_3 -5vol.%NbC fueron sinterizados por diferentes métodos: convencional bajo una atmósfera de argón, microondas y SPS usando diferentes temperaturas. Los polvos precursores se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición del tamaño de partícula. Los nanocomposites sinterizados convencionalmente y mediante SPS se caracterizaron microestructuralmente, se estudió la densidad aparente y la dureza por nanoindentación. Los nanocomposites sinterizados mediante SPS fueron caracterizados mediante el módulo de Young por nanoindentación, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión en tres puntos. Por otra parte, los nanocomposites sinterizados convencionalmente y mediante SPS fueron caracterizados respecto a resistencia al desgaste mediante la técnica de "ball-on-disc", utilizando esferas de WC-6%Co con cargas 30 y 60 N y esferas de

Al_2O_3 con cargas 15 y 30 N. Los resultados muestran que la molienda reactiva de alta energía ha sido completa y eficaz en la obtención de polvos nanométricos con tamaños de cristalito de 9,1 y 9,7 nm para la Al_2O_3 y NbC, respectivamente. Además, la desaglomeración, después del proceso de molienda reactiva de alta energía, fue eficaz en la dispersión de las inclusiones de NbC en la matriz de Al_2O_3 . Sin embargo, no ha sido posible obtener nanocomposites de Al_2O_3 -5vol.%NbC con alta densidad usando procesos de sinterización convencional (92-93 %DT) y microondas (80-90 %DT). En el proceso de sinterización mediante SPS, los nanocomposites presentaron densidades cercanas a la teórica (99 %DT) y, en consecuencia, mejor dureza y resistencia al desgaste en comparación con los materiales obtenidos en un horno convencional. Los resultados correspondientes a la resistencia al desgaste han confirmado que esta propiedad está influenciada por varios factores tales como el método y temperatura de sinterización, las esferas utilizadas como contramaterial y las cargas aplicadas durante el test. Los resultados finales indicaron que los nanocomposites de Al_2O_3 -5vol.%NbC obtenidos mediante SPS tienen un gran potencial para las distintas aplicaciones industriales, las cuales requieren materiales de alto rendimiento mecánico y al desgaste.

Palabras clave: Nanocomposites. Alúmina-Carburo de Niobio. Molienda Reactiva de Alta Energía. Microondas. *Spark Plasma Sintering*. Desgaste Tribológico.

RESUM

Els nanocomposites de matriu alumina (Al_2O_3) reforçats amb una segona fase nanomètrica presenten millors propietats mecàniques, especialment de duresa, tenacitat a la fractura i resistència al desgast, en comparació amb el material monolític d'alumina. D'altra banda, el carbur de niobi (NbC), com a reforç de segona fase, presenta propietats que ho convertixen en un material ideal per a les ceràmiques de matriu Al_2O_3 , com és l'alta temperatura de fusió, alta duresa, baixa reactivitat química i un coeficient d'expansió tèrmica semblant al material d' Al_2O_3 , evitant així l'aparició de clavills que disminueixen la resistència del material. Actualment, les majors reserves de niobi es troben a Brasil i l'estudi sobre el seu ús és una fita molt important per al país. Per tant, l'objectiu d'esta tesi és obtenir i caracteritzar nanocomposites de matriu d' Al_2O_3 amb una segona fase del 5% en volum de nanopartícules de NbC obtinguts per mòlta reactiva d'alta energia, i utilitzant la sinterització convencional, Spark Plasma Sintering (SPS) i microones. Per a això, les pols precursors d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ van ser obtinguts per mitjà de mòlta reactiva d'alta energia, durant 330 minuts en molí SPEX, desaglomerats, lixiviats amb àcid clorhídric, afegits a la matriu d' Al_2O_3 en la proporció de 5% en volum i assecat baix flux d'aire. Les pols d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5vol.}\%\text{NbC}$ van ser sinteritzats per diferents mètodes: convencional davall una atmosfera d'argó, microones i SPS usant diferents temperatures. Les pols precursors es van caracteritzar per difracció de rajos X (XRD), microscòpia electrònica d'agranat (SEM) i el mesurament de la grandària de partícula. Els nanocomposites sinteritzats convencionalment i per mitjà de SPS es van caracteritzar microestructuralment, es va estudiar la densitat aparent, i la duresa es van estudiar per nanoindentació. Els nanocomposites sinteritzats per mitjà de SPS es van caracteritzar el mòdul de Young es van estudiar per nanoindentació, la tenacitat a la fractura i la resistència a la flexió en tres punts. D'altra banda, els nanocomposites sinteritzats convencionalment i per mitjà de SPS van ser caracteritzats respecte a resistència al desgast per mitjà de la tècnica de "ball-on-disc", utilitzant esferes de WC-6%Co amb càrregues 30 i 60 N i esferes d' Al_2O_3 amb càrregues 15 i 30 N. Els

resultats mostren que la mòlta reactiva d'alta energia ha sigut completa i eficaç en l'obtenció de pols nanomètrics amb grandàries de cristallit de 9,1 i 9,7 nm per a l' Al_2O_3 i NbC, respectivament. A més, la desaglomeració, després del procés de mòlta reactiva d'alta energia, va ser eficaç en la dispersió de les inclusions de NbC en la matriu d' Al_2O_3 . No obstant això, no ha sigut possible obtenir nanocomposites d' Al_2O_3 -5vol.%NbC amb alta densitat usant processos de sinterització convencionals (92-93 %DT) i microones (80-90 %DT). En el procés de sinterització per mitjà de SPS, els nanocomposites van presentar densitats pròximes a la teòrica (99 %DT) i, en conseqüència, millor duresa i resistència al desgast en comparació amb els materials obtinguts en un forn convencional. Els resultats corresponents a la resistència al desgast han confirmat que esta propietat està influenciada per diversos factors com ara el mètode i temperatura de sinterització, les esferes utilitzades com contramaterial i les càrregues aplicades durant el test. Els resultats finals van indicar que els nanocomposites d' Al_2O_3 -5vol.%NbC obtinguts per mitjà de SPS tenen un gran potencial per a les distintes aplicacions industrials, les quals requereixen materials d'alt rendiment mecànic i al desgast.

Paraules clau: Nanocomposites. Alúmina-Carbur de Niobi. Mòlta Reactiva d'Alta Energia. Microones. Spark Plasma Sintering. Desgast Tribològic.

PUBLICAÇÕES

1. Alecrim, L. R. R., Ferreira, J. A., Gutiérrez-González, C. F., Salvador, M. D., Borrell, A., Pallone, E. M. J. A. *Effect of NbC nanoparticles on the sliding wear behavior of Al₂O₃-NbC composites obtained by conventional and no-conventional techniques.* **Tribology International**, v. 110, p. 216 – 221, 2017.

2. Alecrim, L. R. R., Ferreira, J. A., Gutiérrez-González, C. F., Salvador, M. D., Borrell, A., Pallone, E. M. J. A. *Effect of reinforcement NbC phase on the mechanical properties of Al₂O₃-NbC nanocomposites obtained by spark plasma sintering.* **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 64, p. 255 – 260, 2017.

3. Alecrim, L. R. R., Ferreira, J. A., Salvador, M. D., Borrell, A., Pallone, E. M. J. A. *The role of sintering techniques on wear mechanism in Al₂O₃-NbC nanocomposites.* **International Journal of Applied Ceramic Technology**. (Submetido para publicação).

4. Alecrim, L. R. R.; Ferreira, J. A.; Borrell, A.; Moya, M. D. S; Pallone, E. M. J. A. Análises tribológicas de nanocompósitos de alumina reforçados com carbetto de nióbio e sinterizados por SPS. **In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 2124-2135, 2016.

5. Alecrim, L. R. R.; Infante, L. H.; Ferreira, J. A.; Tomas, A. B.; Moya, M. D. S; Pallone, E. M. J. A. Síntese e caracterização de nanocompósitos de alumina-carbetto de nióbio por métodos não convencionais. **In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros, 2015. Anais 59º Congresso Brasileira de Cerâmica**, p. 3527-3537, 2015.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional.....	41
Figura 2 - Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões.	42
Figura 3 - Formas de impacto com pouco material e com muito.....	48
Figura 4 - Variação da temperatura do frasco com o tempo de.....	50
Figura 5 - (a) Variação do tamanho de cristalito e (b) variação da área superficial específica, com diferentes tempos de moagem.....	52
Figura 6 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.....	55
Figura 7 - Modelo de duas esferas em contato para exemplificar o transporte de material.....	58
Figura 8 - Mecanismos atuantes no processo de sinterização.....	60
Figura 9 - Estágios da sinterização por fase sólida: (a) partículas.....	61
Figura 10 - Posição das moléculas a) no estado natural e b) sob a ação do campo elétrico.....	65

Figura 11 - Orientação das moléculas sob a ação do campo elétrico.	66
Figura 12 - Interação das micro-ondas com os materiais. ..	68
Figura 13 - Fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó.	72
Figura 14 - Configuração típica do sistema de SPS.....	73
Figura 15 - Deslizamento de um corpo livre sobre uma superfície.	75
Figura 16 - Classificação dos mecanismos de desgaste. ...	77
Figura 17 - Esquema do ensaio de desgaste pino/esfera no disco.	81
Figura 18 - Fluxograma resumido as etapas realizadas no	84
Figura 19 - Equipamento de micro-ondas com cavidade circular e bomba de vácuo.....	95
Figura 20 - Esquema do ensaio de resistência à flexão biaxial em três pontos.	100
Figura 21 - Tribômetro com configuração esfera no disco.	103
Figura 22 - Difratoograma de raios x do produto da reação da MAE.....	108
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV dos pós obtidos por MAE, (a) antes e (b) após a desaglomeração em moinho planetário.....	109

Figura 24 - Distribuição do tamanho médio de aglomerados dos pós obtidos pela moagem de alta energia (a) antes e (b) após a desaglomeração em moinho planetário.	110
Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente, sendo (a) e (b) à 1550°C/2h e (c) e (d) à 1600°C/2h.	114
Figura 26 - Nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizadas por micro-ondas à (a) 1400 °C e (b) 1500 °C.	116
Figura 27 - Velocidade e deslocamento do pistão durante a	118
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS: (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C.	120
Figura 29 - Coeficiente de fricção dos nanocompósitos de	126
Figura 30 - Trilha obtida após o ensaio de desgaste esfera no disco.	130
Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de.....	131
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados	

convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de WC-6%Co e carga de 60 N..... 132

Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C, ensaiados com..... 134

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C, ensaiados com..... 136

Figura 35 - Coeficiente de fricção dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al₂O₃ e cargas de 15 e 30 N..... 139

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al₂O₃ e carga de 15 N..... 144

Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al₂O₃ e carga de 30 N..... 145

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC sinterizados por

SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, c) 1550 °C e d) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al_2O_3 e carga de 15 N. 146

Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, c) 1550 °C e d) 1600 °C, ensaiados com 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais de cerâmicas de alumina. .37	
Tabela 2 - Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica e dureza dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente em diferentes temperaturas.....	112
Tabela 3 - Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica e valores de propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS em diferentes temperaturas.....	123
Tabela 4 - Taxas de desgaste dos nanocompósitos de	128
Tabela 5 - Confirmação dos regimes de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de WC-6%Co.....	137
Tabela 6 - Taxas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al_2O_3 e cargas de 15 e 30 N.	142
Tabela 7 - Confirmação dos regimes de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al_2O_3 utilizando cargas de 15 e 30 N.....	150

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	28
2 OBJETIVOS.....	33
2.1 Objetivo geral.....	33
2.2 Objetivos específicos	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 Materiais cerâmicos	35
3.2 Materiais nanoestruturados	39
3.3 Obtenção de pós nanométricos	42
3.3.1 Moagem de alta energia com reação.....	44
3.4 Processamento de pós ultrafinos.....	53
3.5 Sinterização	57
3.5.1 Sinterização por micro-ondas	64
3.5.2 Sinterização por plasma	70
3.6 Ensaio de desgaste	74
4 MATERIAIS E MÉTODOS	83
4.1 Obtenção dos pós nanométricos de Al_2O_3-NbC	85
4.2 Caracterização dos pós nanométricos de Al_2O_3-NbC	86
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	86
4.2.2 Medida de tamanho de cristalito	87
4.2.3 Medida de distribuição do tamanho médio de aglomerados ..	88
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	88
4.3 Desaglomeração dos pós de Al_2O_3-NbC	88
4.4 Eliminação do Ferro nos pós de Al_2O_3-NbC	89

4.5 Mistura dos pós de Al_2O_3 -5%vol.NbC	90
4.6 Secagem dos pós de Al_2O_3 -NbC	92
4.7 Conformação dos nanocompósitos.....	92
4.8 Sinterização dos nanocompósitos	93
4.8.1 Sinterização convencional em atmosfera de argônio.....	93
4.8.2 Sinterização por micro-ondas	93
4.8.3 Sinterização por <i>Spark Plasma Sintering</i>	95
4.9 Caracterização dos nanocompósitos	96
4.9.1 Densidade Aparente	96
4.9.2 Dureza e Módulo de Young	97
4.9.3 Tenacidade à fratura.....	98
4.9.4 Ensaio de resistência à flexão	99
4.9.5 Caracterização microestrutural	101
4.9.6 Ensaio de desgaste esfera no disco	101
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	105
5.1 Caracterização dos pós precursores	105
5.2 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente	111
5.3 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados por micro- ondas.....	115
5.4 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados por SPS.....	118
5.5 Caracterização do desgaste	124
5.5.1 Caracterização do desgaste utilizando esferas de WC-6%Co e cargas de 30 e 60 N	125

5.5.1.1 Coeficiente de fricção	125
5.5.1.2 Taxas de desgaste.....	127
5.5.1.3 Análise das superfícies de desgaste.....	130
5.5.2 Caracterização do desgaste utilizando esferas de Al_2O_3 e cargas de 15 e 30 N	138
5.5.2.1 Coeficiente de fricção	138
5.5.2.2 Taxas de desgaste.....	141
5.5.2.3 Análise das superfícies de desgaste.....	144
6 CONCLUSÕES.....	152
7 TRABALHOS FUTUROS.....	154
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos de matriz de alumina (Al_2O_3) reforçada com uma segunda fase nanométrica representam uma classe de materiais cerâmicos com melhoria nas propriedades mecânicas, especialmente dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, quando comparado com os da matriz. Diboreto de titânio (TiB_2), carbetos de silício (SiC), carbetos de titânio (TiC), carbetos de tungstênio (WC), molibdênio (Mo) e carbetos de nióbio (NbC) são exemplos de nanopartículas de reforço, sendo este último o utilizado neste trabalho.

O NbC apresenta propriedades que o tornam um material de reforço ideal em cerâmicas de matriz Al_2O_3 , como alto ponto de fusão, alta dureza e tenacidade à fratura e baixa reatividade química. Além disso, ele apresenta expansão térmica similar à Al_2O_3 , reduzindo o estresse residual produzido durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, responsáveis por trincas que diminuem a resistência mecânica e de desgaste do material.

Mesmo com estas propriedades, o NbC não vem sendo muito utilizado no Brasil e o estudo em torno do seu aproveitamento é de suma importância, já que as maiores reservas de nióbio do mundo estão localizadas neste país. Neste sentido, a presente pesquisa pretende auxiliar nos estudos que englobam a aplicação deste composto no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos de alta performance.

Um dos métodos de obtenção do NbC é a moagem reativa de alta energia, um processo alternativo na produção de pós nanométricos. Este método consiste na moagem, mistura e reação de pós reagentes em moinho de alta energia. Durante o procedimento, os pós reagem entre si e formam um ou mais compostos com tamanhos de partículas micrométricas. Se a moagem continuar após a reação, os pós podem apresentar dimensões nanométricas. As vantagens desse método são o controle estequiométrico e a obtenção de pós nanométricos, com baixo custo energético. No entanto, existe a dificuldade de obtenção de pós com alta pureza, devido à contaminação por ferro causada pelo atrito com o frasco e meios de moagem, que ocorrem durante a moagem.

A utilização de pós nanométricos na obtenção de nanocompósitos de matriz cerâmica contribui positivamente no processo de sinterização, aumentando a velocidade e diminuindo a temperatura de sinterização. No entanto, podem surgir dificuldades na dispersão desses pós na matriz, devido à sua grande área superficial e energia superficial. Pós com estas características tendem a formar agregados, que são difíceis de eliminar, dificultando a sua dispersão. A presença de agregados provoca uma densidade heterogênea do corpo a verde, levando a uma baixa densificação do nanocompósito sinterizado. Além disso, a grande quantidade de defeitos não eliminados durante a sinterização diminuem a resistência mecânica do material.

Outra dificuldade na sinterização de nanocompósitos é que a densificação pode acarretar um grande crescimento de grãos. Com isso, os materiais obtidos podem perder a característica nanométrica, prejudicando as suas propriedades físicas, mecânicas, microestruturais e de resistência ao desgaste. Portanto, a escolha do método de sinterização deve ser feita buscando atingir alta densificação com baixo crescimento de grãos, possibilitando a melhoria nas propriedades finais.

Processos de sinterização não convencionais vêm sendo utilizados para a obtenção de nanocompósitos cerâmicos. Dentre esses processos, os assistidos por campo elétrico vêm sendo bastante explorados. Esses processos podem ser divididos em três principais categorias: sinterização usando dois eletrodos (*flash sintering*), sinterização por micro-ondas e sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS). Dentre esses processos os dois últimos serão explorados nesse trabalho.

O processo de sinterização por micro-ondas se baseia na geração de calor a partir da orientação da polaridade das moléculas quando submetidas à aplicação de um campo elétrico. Com o aquecimento de dentro para fora, as peças são rapidamente e uniformemente aquecidas, evitando a geração de grandes tensões térmicas que, conseqüentemente, causariam trincas ou danos no material. Neste trabalho, o uso das micro-ondas na sinterização de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ será analisado pela primeira vez.

No processo SPS, o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite, enquanto pulsos de voltagem com alta corrente são aplicadas diretamente no molde. Isso possibilita uma rápida taxa de aquecimento e o alcance de altas temperaturas em apenas alguns minutos, obtendo materiais densos, com microestrutura refinada e melhores propriedades mecânicas e de desgaste. A combinação de alta pressão, alta temperatura e rápidas taxas de aquecimento se tornou uma solução para a dificuldade de sinterização de compósitos de matriz cerâmica com carbetos.

Nesse sentido, a junção entre os adequados processos de obtenção, mistura e sinterização de nanocompósitos resultam no refinamento microestrutural, no aumento da dureza e tenacidade e, conseqüentemente, no aumento da resistência ao desgaste do material.

O desgaste é o processo de eliminação do material de uma superfície sólida, como resultado do movimento relativo entre as superfícies em contato. Um dos ensaios mais utilizados para verificar o desgaste de materiais cerâmicos é o ensaio esfera no disco, no qual a esfera é presa no equipamento, enquanto o disco, do material a ser ensaiado, se movimenta rotacionalmente.

A resposta ao desgaste do material estudado depende de vários fatores intrínsecos e extrínsecos. Os fatores intrínsecos são os que não podem ser alterados sem uma mudança da microestrutura ou da composição do material, como por exemplo, o tamanho de

grão, a porosidade e as propriedades mecânicas. Já os parâmetros extrínsecos são relacionados às condições de realização do ensaio e do sistema escolhido, como meio ambiente, umidade, lubrificação, carga aplicada, velocidade e distância de deslizamento, entre outros. Qualquer modificação em algum desses fatores pode causar uma grande dispersão nos resultados obtidos.

Neste contexto, o desenvolvimento de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ com propriedades finais melhoradas é de grande interesse para aplicações onde se deseja alta resistência mecânica em conjunto com alta resistência ao desgaste, como nas ferramentas de corte, selos mecânicos, pás de turbinas, entre outros. Tais materiais podem ser empregados em diversos segmentos industriais, o que motivou a realização desta pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar nanocompósitos de matriz de Al_2O_3 contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de NbC obtidos por moagem reativa de alta energia, usando sinterização convencional, SPS e micro-ondas.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obter e caracterizar pós nanométricos de NbC, usando moagem reativa de alta energia em moinho tipo Spex, usando como pós precursores alumínio (Al), óxido de nióbio (Nb_2O_5), carbono (C) e alumina (Al_2O_3).
- Obter nanocompósitos de Al_2O_3 contendo 5%vol.NbC, usando mistura das suspensões de Al_2O_3 e Al_2O_3 -NbC.
- Estudar a sinterização dos nanocompósitos de Al_2O_3 -NbC usando diferentes métodos sendo eles:
 - ✓ Sinterização convencional com atmosfera controlada de argônio;
 - ✓ Sinterização por micro-ondas.
 - ✓ *Spark Plasma Sintering*;
- Caracterizar os nanocompósitos de Al_2O_3 -NbC obtidos quanto às propriedades físicas e mecânicas, visando verificar a in-

fluência dos diferentes métodos de sinterização sobre tais propriedades.

- Caracterizar os nanocompósitos quanto à resistência ao desgaste usando ensaio tipo esfera no disco, utilizando como contra material, esferas de WC-6%Co com cargas de 30 e 60 N e esferas de Al₂O₃ com cargas de 15 e 30 N.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, compostos por elementos metálicos e não metálicos, como óxidos, nitretos e carbetos, formados por ligações fortemente iônicas ou covalentes ou uma mistura das duas. As principais características destes materiais são a alta dureza, resistência mecânica a altas temperaturas, isolamento térmico e elétrico e inércia química (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Basicamente, os materiais cerâmicos podem ser divididos em cerâmica estrutural, tradicional, técnica e avançada. A estrutural e a tradicional são obtidas a partir de argila, sílica e feldspato, gerando produtos como tijolos, telhas, louças, refratários, cimentos etc. Já as cerâmicas técnicas e avançadas são produzidas por diversos compostos puros ou compostos com alto grau de pureza, como os óxidos de alumínio (Al_2O_3), óxidos de zircônia (ZrO_2), carbetos de silício (SiC), de boro (B_4C) e de titânio (TiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), entre outros. Como exemplos de cerâmicas técnicas podem-se citar filtros abrasivos, isoladores, semicondutores e condutores elétricos, cerâmica magnética, dispositivos para motores, guia fios etc (CERQUEIRA, 2014).

As cerâmicas avançadas, de interesse no presente trabalho, possuem alta dureza e refratariedade, boa estabilidade química,

além de elevada resistência ao desgaste. Essas propriedades são ideais para a fabricação de rotores de motor, pás de turbinas, selos mecânicos, rolamentos, ferramentas de corte, entre outros (KEAR; STRUTT, 1995; XU; AI; HUANG, 2001).

Dentre os materiais cerâmicos mais utilizados na fabricação de cerâmicas avançadas está a alumina, cuja principal fonte são os minérios da bauxita (D'ERRICO, 1999; KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006). Sua alta temperatura de fusão (2053 °C), dureza, resistência à abrasão e inércia química a tornam um material ideal para a utilização em diversas áreas da indústria cerâmica (SILVA et al., 2014; LIDE, 2004). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades de cerâmicas de alumina. A significativa faixa de valores das propriedades comprova que as cerâmicas de alumina são diretamente afetadas pelas condições de processamento, como temperaturas, tempos e atmosfera de sinterização, pureza e tamanho de grãos (SILVA et al., 2014).

Tabela 1 - Propriedades gerais de cerâmicas de alumina.

Propriedades	Intervalo de valores
Densidade relativa (g/cm ³)	3,4 - 3,7
Coefficiente de expansão térmica (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	7,5 - 8,5
Resistência à compressão (MPa)	1000 - 2800
Resistência à tração (MPa)	140 - 170
Resistência à flexão (MPa)	280 - 420
Tenacidade à fratura (MPa·m ^{1/2})	3 - 4
Módulo elástico (GPa)	350 - 400
Módulo de cisalhamento (GPa)	140 - 160
Microdureza (Kg·mm ⁻²)	1400 - 1800

Fonte: adaptada de SILVA et al., 2014.

Um dos principais problemas do uso de materiais cerâmicos está relacionado à sua fragilidade. Neste sentido, muitas pesquisas são realizadas para melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas de alumina, principalmente a tenacidade à fratura (ACCHAR; CAIRO; SEGADÃES, 2005; SHI et al., 2011; TAI; WATANABE, 1998). Uma forma de melhoria tem sido estudada a partir da inclusão de outras fases, óxidos ou átomos elementares, dando origem aos materiais cerâmicos compósitos. De um modo geral, compósitos são materiais multifásicos que possuem propriedades de todas as

fases que o constituem, obtendo uma melhor combinação de propriedades finais (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A alumina reforçada com micro ou nano partículas de carbeto, como TiC (JIANXIN et al., 2006), WC (ACCHAR et al., 2012), e AlTiC (ZHANG et al., 2009) é uma classe de materiais duros com melhoria nas propriedades finais, uma vez que a adição destes elementos de reforço age como um mecanismo no controle do crescimento de grãos da alumina. Em comparação ao material monolítico, os materiais reforçados apresentam melhorias na dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, podendo ser aplicados inclusive como as ferramentas de cortes cerâmica para usinagem de materiais metálicos (DAGUANO et al., 2007; RAK; CZECHOWSKI, 1998; ZHAO; YUAN; ZHOU, 2010).

Outro tipo de carbeto que vem sendo estudado como reforço de matriz cerâmica é o carbeto de nióbio (NbC) (ACCHAR et al., 2000; SANTOS et al., 2008; WOYDT; MOHRBACHER, 2014). O NbC é um carbeto de metal de transição, pode ser produzido a partir do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e suas propriedades podem ser comparadas com as de outros carbeto refratários usados na obtenção de metal duro. Ele apresenta propriedades como alta dureza (>20 GPa), alta rigidez (340 GPa), alto ponto de fusão (3608 °C) e baixa reatividade química (ACCHAR; SEGADÃES, 2009; PASOTTI; BRESSIANI; BRESSIANI, 1998; LIDE, 2004). Além disso, ele possui coeficiente de expansão térmica similar à Al_2O_3 , reduzindo o estresse residual

produzido durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, responsáveis por trincas que diminuem a resistência do material (PASOTTI; BRESSIANI; BRESSIANI, 1998). Essas propriedades o tornam um material de reforço ideal em cerâmicas de matriz Al_2O_3 (ACCHAR; DINIZ; CAIRO, 2003; HUANG et al., 2008; WOYDT; MOHRBACHER, 2015).

As maiores reservas de nióbio do mundo estão localizadas no Brasil, sendo que o estudo em torno da utilização deste elemento é de suma importância para o país. No entanto, para aumentar a sua utilização, é necessário superar a dificuldade de sinterização, devido à sua oxidação (ACCHAR et al., 2012; DERNOVSEK et al., 2000).

3.2 Materiais nanoestruturados

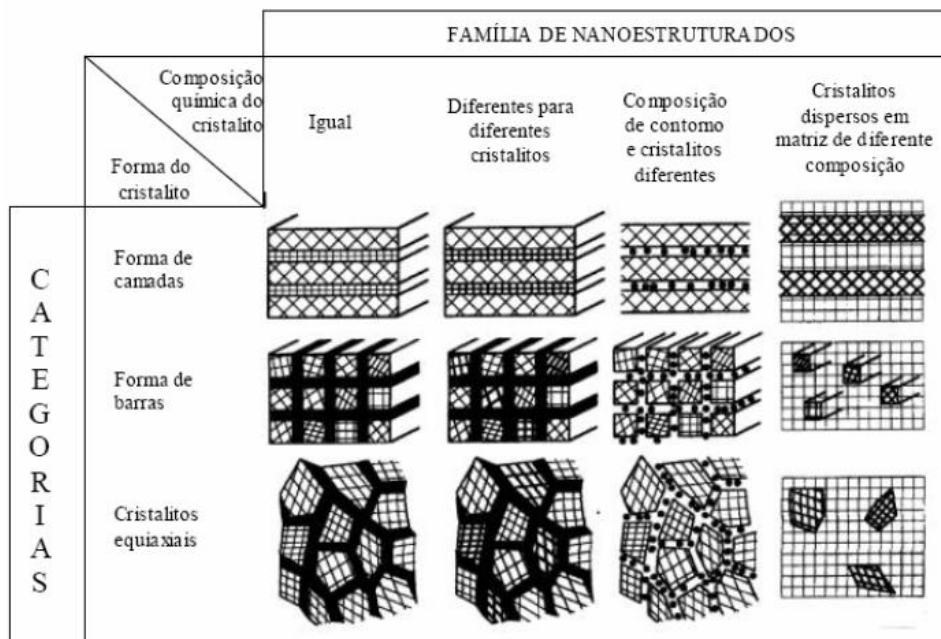
O grande interesse nos materiais nanoestruturados se deve aos ganhos que esta característica pode provocar nos produtos obtidos. São denominados materiais nanoestruturados, os materiais que contenham ao menos uma de suas fases de dimensões extremamente pequenas, menores que 100 nm (QUINA, 2004). Quando comparado com superfícies macroscópicas, isso resulta em mudanças nas propriedades de difusão, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, diminuição no tamanho de falhas e super plasticidade (BROOK; MACKENZIE, 1993; GLEITER, 1995). Além disso, também pode gerar aumento da solubilidade, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis e otimização

de propriedades magnéticas (CARREÑO et al., 2011; GREER, 1998).

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados associando sua composição química com a forma dimensional de seus constituintes, conforme apresentado na Figura 1. Eles podem ser divididos em três categorias de acordo com a formação dos constituintes: cristalitos em camadas planas, cristalitos em cilindros e cristalitos equiaxiais. E eles também são agrupados em quatro classes ou famílias conforme a composição química dos cristalitos e contornos interfaciais (GLEITER, 1995; TJONG; CHEN, 2004).

Na primeira família, todos os cristalitos e contornos interfaciais possuem a mesma composição química. Na segunda família estão os materiais que apresentam cristalito com diferentes composições químicas, representadas por diferentes hachuras. Já na terceira família os cristalitos e a região interfacial possuem uma composição química variada. E na quarta família estão os cristalitos dispersos na matriz de diferentes composições químicas (GLEITER, 1995; TJONG; CHEN, 2004). Os nanocompósitos estudados neste trabalho possuem cristalitos equiaxiais e pertencem à quarta família.

Figura 1 - Esquematização da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional.

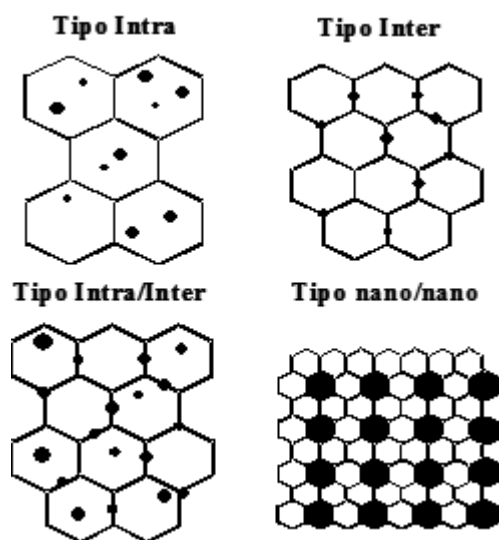


Fonte: adaptada de GLEITER, 1995.

Também pode ser realizada outra classificação considerando-se a microestrutura. Isso resulta em quatro categorias, conforme apresentado na Figura 2. Nos nanocompósitos intragranulares, as partículas nanométricas estão dispersas dentro dos grãos da matriz. Já nos nanocompósitos intergranulares, as partículas estão nos contornos de grão da matriz. Quando as partículas estão nos contornos e dentro dos grãos da matriz, caracterizam nanocompósitos do tipo intra/intergranular. Por fim, tanto a matriz como as inclusões com

grãos de tamanhos nanométricos caracterizam nanocompósitos do tipo nano/nano (NIIHARA, 1991).

Figura 2 - Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões.



Fonte: adaptada de NIIHARA, 1991.

3.3 Obtenção de pós nanométricos

Uma das áreas de pesquisa que vem recebendo destaque nos últimos anos é o desenvolvimento de materiais cerâmicos nanoestruturados (HERNANDES, 2007; TJONG; CHEN, 2004). Para a obtenção de materiais com esta característica, todas as etapas do processamento são relevantes, desde a obtenção da matéria prima até o método escolhido para sinterização (CERQUEIRA, 2014). As

características do pó e os métodos de processamento influenciam diretamente nas propriedades finais dos materiais (BERNARD-GRANGER; GUIZARD, 2008; GLEITER, 2000; GUIMARÃES, 2009).

Existe vários métodos para a produção de pós nanométricos, os quais apresentam uma grande área superficial e pequena distribuição granulométrica. Esses métodos podem ser divididos em três categorias: termofísicos (VOLLATH; SZABÓ; HAUBELT, 1997), químicos (KEAR; STRUTT, 1995) e mecânicos (ZHANG et al., 2009).

Os métodos termofísicos usam sólidos grosseiros como fonte e sua redução se faz pela aplicação de energia térmica e ou mecânica. Como exemplo, tem-se a evaporação-condensação, na qual um sólido é evaporado para formar um vapor saturado, que condensa e sedimenta em pequenas partículas. (CERQUEIRA, 2014; HERNANDES, 2007; VOLLATH; SZABÓ; HAUBELT, 1997). A evaporação do alumínio em meio oxidante para obter alumina é um exemplo deste método (EASTMAN; THOMPSON; MARSHALL, 1993).

Os métodos químicos usam a cinética de reações simples, como precipitação e síntese sol-gel, para produzir o pó ultrafino, favorecendo a nucleação de partículas ao invés do crescimento de grãos (MAYO, 1996). Como exemplo tem-se a produção de TiO_2 através da reação gasosa entre $TiCl_4$ e O_2 (KATZ; MIQUEL, 1994).

Já no método mecânico, os pós ultrafinos são obtidos pela moagem de um ou mais pós precursores grosseiros, podendo ser adicionados métodos químicos à moagem. Neste caso, os precursores são fraturados e reunidos diversas vezes para resultar em uma estrutura fina, que pode reagir momentaneamente ou com um tratamento térmico posterior (HERNANDES, 2007; KOCH, 1997; MAYO, 1996). A moagem de molibdênio e silício para obter MoSi_2 é um exemplo deste método (GAFFET; MALHOUROUX-GAFFET, 1994).

Nesse trabalho foi realizada a moagem reativa de alta energia para a obtenção de pós nanométricos de alumina - carbetto de nióbio. Este método mecânico não utiliza alta pressão ou controle da atmosfera, podendo ser realizado ao ar, ou atmosfera controlada e em temperatura ambiente (CUTLER; RIGTRUP; VIRKAR, 1992; MATTEAZZI; LE CAER, 1991).

3.3.1 Moagem de alta energia com reação

Todos os processos que podem ser resultantes da moagem de alta energia foram originalmente englobados na designação inglesa *Mechanical Alloying*. Assim, dentre eles estão: a elaboração mecânica de ligas, a moagem convencional (cominuição/amorfização puramente mecânica) e a moagem com reação (cominuição/amorfização mecano-química). Mesmo que cada processo tenha características distintas, todos são ativados mecanicamente, ao contrário dos processos convencionais, termicamente ati-

vados (MATTEAZZI; LE CAER, 1991; PALLONE et al., 2002; PALLONE et al., 2003).

A moagem com reação é um processo no qual ocorre a moagem e a mistura de pós reagentes em moinho de alta energia. Durante o processo, as colisões das bolas com a mistura de pós diminuem o tamanho médio das partículas e aumentam a área específica de contato. Isso aumenta a densidade de defeitos, que levam à maior mobilidade atômica (MURTY; RANGANATHAN, 1998). Com isso, os pós reagem entre si, formando um ou mais compostos com tamanhos de partículas nanométricos (PALLONE et al., 2002; TONELLO et al., 2012). Este método recebe o nome de moagem reativa de alta energia (MAE) e para que a reação aconteça, necessita-se de um pó que possua alta reatividade. Como exemplo, podem-se citar as reações de aluminotermia, que é um processo utilizado para se obter metais, a partir dos seus óxidos metálicos, empregando o alumínio como redutor (CERQUEIRA, 2014).

Os processos de MAE se caracterizam pela alta taxa de transferência de energia, causada pela alta velocidade e frequência de impactos com forças compressivas e cisalhamento. Outras formas de se aumentar a energia do sistema são o aumento da relação de peso entre bolas e misturas ou o aumento do tempo de processamento (MATTEAZZI; LE CAER, 1991; PALLONE et al., 2002; PALLONE et al., 2003). A obtenção de produtos nanocristalinos se deve à mistura em nível atômico e ao grande trabalho mecânico,

produzido pela ação repetida de rupturas ou impactos sobre os materiais, gerando o refinamento contínuo do mesmo (KAUPP, 2011; KOCH, 1997; MATTEAZZI; LE CAER, 1991).

Na MAE, vários parâmetros influenciam a quantidade e a qualidade do pó obtidos. Estes parâmetros são (SURYANARAYANA, 2001):

- Tipo de moinho - tem interferência direta na velocidade e quantidade de pós obtidos. Esses moinhos são de bolas e se destacam os tipos planetário, de atrito, vibratório e giratório, como o SPEX, utilizado nesta pesquisa (VENKATARAMAN; NARAYANAN, 1998);

- Tempo de moagem – geralmente é determinado de acordo com o tipo de moinho e a relação bola:material. Vale ressaltar que quanto maior o tempo de moagem, maior a contaminação do material com o frasco e meios de moagem (VENKATARAMAN; NARAYANAN, 1998);

- Atmosfera – pode causar a contaminação do pó, pois pequenos teores de oxigênio ou nitrogênio em contato com o material podem resultar na formação de óxidos ou nitretos. Para evitar esta contaminação, pode-se utilizar argônio, ar ou gases reativos, dependendo dos reagentes envolvidos (TAKACS, 1998; VENKATARAMAN; NARAYANAN, 1998);

- Meios de moagem – a composição das esferas e do frasco determina a eficiência do processo, pois variam quanto a dureza

e a densidade. Além disso, determinam o tipo de contaminação química do produto. Essa contaminação é causada pelo desgaste dos meios de moagem e do frasco, devido ao atrito entre eles e também com o material (BOTTA FILHO et al, 1995);

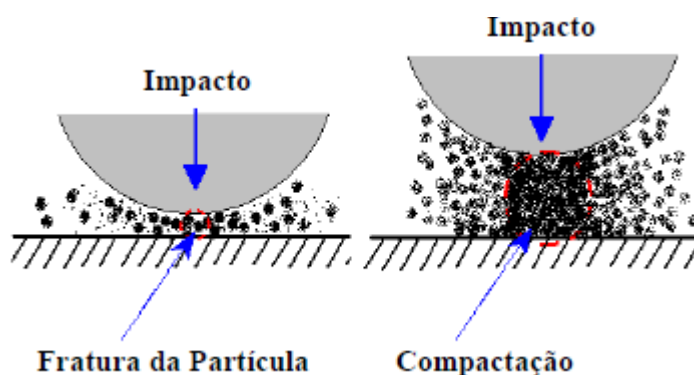
- Diâmetro das esferas – as esferas são responsáveis pela transferência de energia para o material, tendo influência no grau de moagem (TOMASI; PALLONE; BOTTA FILHO, 1999);

- Volume da mistura (material + esferas) – deve ser otimizado para garantir a eficiência do processo, pois é preciso ter espaço suficiente para a movimentação das esferas e do material. A energia de impacto diminui com uma quantidade muito grande de esfera e pó, pois não há espaço para movimentação. No entanto, se a quantidade de esfera e pó for muito pequena, a taxa de produção se torna muito baixa (SANTOS et al., 2014).

- Poder de moagem – é a relação entre a massa das esferas e do material, denominada de relação de carga do moinho. Quanto maior a relação bola:material, menos tempo de moagem é necessário (EBRAHIMI-KAHRIZSANGI; ABDELLAHI; BAHMAM-POUR, 2015b; PALLONE et al, 1998). Além disso, a relação de carga do moinho é importante, pois o impacto com grande quantidade de material entre as esferas favorece a compactação do mesmo. Já uma pequena quantidade de pó favorece a fratura das partículas primárias, porque ocorre o impacto com pouco material entre as es-

feras (HERNANDES, 2007; ZHANG, 2004). Estas duas formas de impacto são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Formas de impacto com pouco material e com muito material.



Fonte: HERNANDES, 2007.

Assim, para se otimizar o processo e garantir que a reação ocorra, todas essas variáveis devem ser consideradas conjuntamente (Suryanarayana, 2001). De um modo geral, esse processo se baseia na reação de deslocamento:



sendo A_xC e B os precursores, A o produto desejado e B_yC o subproduto da reação (CHICINAS, 2006). Durante a reação, os choques

dos meios de moagem com os pós reativos levam a um aumento da energia interna do sistema gerando um aquecimento gradual ou abrupto após um certo tempo de moagem (PALLONE et al., 2007). Isso acontece devido à fratura ou a deformação as partículas, que aumentam a superfície de contato entre os reagentes e as taxas de difusão. Todos estes fatores levam a ignição, que é ativada pelo aquecimento local (HWANG; NISHIMURA; MCCORMICK, 2001). Isso é suficiente para desencadear a reação dos pós de sistemas altamente exotérmicos, e uma vez iniciada, continua de forma autossustentada (CUTLER; RIGTRUP; VIRKAR, 1992).

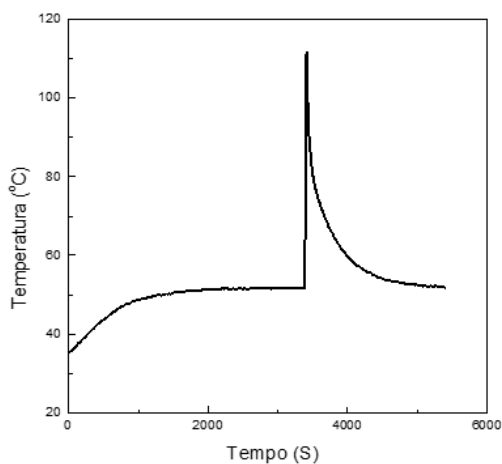
As reações autossustentadas induzidas pela MAE acontecem de forma semelhante às reações de sínteses *Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (SHS) (MICHALSKI; CYMERMAN, 2015; PALLONE et al., 2007). Elas são ativadas pelo aquecimento da mistura de pós reagentes até uma temperatura de ignição, que é a temperatura mínima para a combustão. A partir da ignição, uma onda de combustão se propaga por todo o volume de reagentes e aumenta a temperatura externa da superfície do frasco, podendo ser próxima à temperatura adiabática da reação (EBRAHIMI-KAHRIZSANGI; ABDELLAHI; BAHMAMPOUR, 2015a; PALLONE et al., 2003).

Nas reações induzidas mecanicamente, existe um tempo de moagem característico da reação e das condições de moagem, necessário para iniciar a reação. Esse tempo pode ser determinado

pela medida da temperatura da parede do frasco de moagem que se eleva abruptamente. A Figura 4 apresenta a curva da variação da temperatura do frasco em relação ao tempo de moagem, para uma reação de obtenção de alumina/carbeto de nióbio pela reação de Nb_2O_5 com alumínio e carbono, apresentada na eq. (2). Na curva, o pico de temperatura ocorre a aproximadamente 57 minutos de moagem, mostrando a ignição da reação. Isso mostra que a reação ocorreu de modo autossustentado (PALLONE et al., 2000).



Figura 4 - Variação da temperatura do frasco com o tempo de moagem.



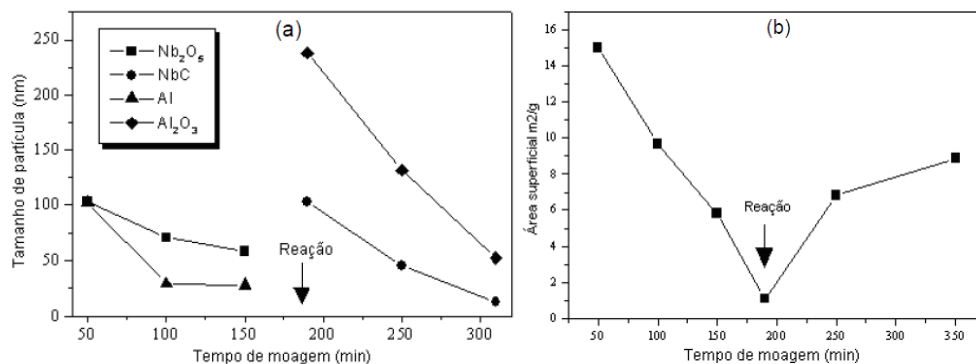
Fonte: PALLONE et al., 2000.

Estudos realizados por Trombini (2002) indicaram que a reação de aluminotermia utilizada neste trabalho possui uma temperatura adiabática de 2950°C. Entretanto, o fato dessa reação ser altamente exotérmica e chegar a altas temperaturas em pouco tempo, leva a formação de agregados policristalinos. Esses agregados são de difícil destruição, mas podem ser reduzidos a dimensões nanométricas ou submicrométricas com a continuação da moagem. (MARINCA; CHICINAS; ISNARD, 2012; PALLONE; TOMASI; BOTTA FILHO et al., 2000; PALLONE et al. 2003; TOMASI; PALLONE; BOTTA FILHO, 1999).

Um modo de reduzir a formação de agregados é diminuir a temperatura adiabática adicionando-se um diluente, que não irá participar efetivamente da reação. No entanto, existe um limite de diluição que pode ser usado, garantindo que a reação ocorra de modo autossustentado. Com uma quantidade muito grande de diluente, a reação ocorre gradativamente e não atinge a completa conversão dos reagentes em produtos durante a moagem (PALLONE; TOMASI; BOTTA FILHO et al., 2000; PALLONE et al. 2003; TOMASI; PALLONE; BOTTA FILHO, 1999). Para a reação da eq. (2), tem-se que a quantidade máxima de alumina, utilizada como diluente, é 0,8 mols, o que reduz a temperatura adiabática para 2600°C. Abaixo desta temperatura, a reação não ocorre mais de modo SHS (TROMBINI, 2002).

Após o período total da MAE, os pós ultrafinos obtidos apresentam pequeno tamanho de cristalito de aproximadamente 10 a 50 nm, alta área superficial específica e, dependendo do material, alta deformação e amorfização. As Figura 5 (a) e (b) apresentam, respectivamente, a variação de tamanho de cristalito e a medida da área superficial dos pós em diferentes intervalos de moagem, antes e após a ocorrência da reação apresentada pela eq. (2). O aumento na área superficial é importante para melhorar a reatividade e a sinterabilidade dos pós, mas esta característica também colabora com a tendência à agregação das partículas (KYTAYAMA; PASK, 1996).

Figura 5 - (a) Variação do tamanho de cristalito e (b) variação da área superficial específica, com diferentes tempos de moagem.



Fonte: PALLONE et al., 2002.

Devido à simplicidade, custo baixo, equipamentos acessíveis e a possibilidade de produção de pós ultrafinos por um único processamento, desde que se evite ou elimine os aglomerados, o mé-

todo de MAE vem sendo muito utilizado para a obtenção de diversos materiais (EBRAHIMI-KAHRIZSANGI; ABDELLAHI; BAHMAM-POUR, 2015b; TOMASI; PALLONE; YAVARI, 2001). Como exemplo pode-se citar os $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}_3\text{Al}$ (LEIVA et al., 2003), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$ (PALLONE et al., 2007), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ (PALLONE et al., 2002) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ (PALLONE et al., 2003), sendo este último utilizado neste trabalho.

3.4 Processamento de pós ultrafinos

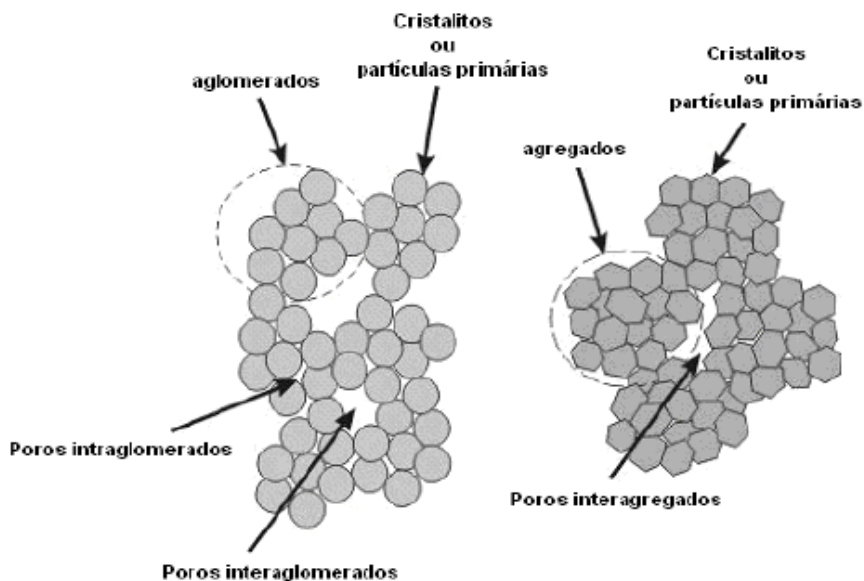
Os pós ultrafinos contribuem positivamente no processo de sinterização, mas também podem gerar grandes dificuldades de processamento (JEONG et al., 1997; HU; RAHAMAN, 1994; STERNITZKE, 1997).

Dentre os aspectos positivos na utilização destes pós ultrafinos, podem-se ressaltar o aumento da velocidade e a diminuição da temperatura de sinterização. Além disso, também existe o aumento da reatividade entre as partículas sólidas reagentes e das partículas com fases gasosas (SATO; GARRY, 1995). No entanto, a grande área superficial e o excesso de energia livre existente na superfície dos pós ultrafinos ocasionam vários problemas no processamento (KYTAYAMA; PASK, 1996; TOMASI et al., 1998). Um exemplo é a necessidade de um maior controle da atmosfera de sinterização, devido à adsorção de gases na superfície e à possível formação de fases instáveis termodinamicamente (SATO; GARRY, 1995).

Outro inconveniente é a formação de agregados, que são difíceis de eliminar e provocam dificuldades de homogeneização e compactação de misturas (DE JONGHE; RAHAMAN, 1988; FERKEL; HELLMIG, 1999). A tendência à formação de agregados durante o processamento é uma das grandes dificuldades da utilização de pós ultrafinos na produção de peças cerâmicas (CHINELATTO et al., 2001; TOMASI et al., 1998). A presença de agregados que não foram destruídos no processo de conformação leva a uma densificação heterogênea do corpo a verde, gerando compactos sinterizados de baixa densidade (KYTAYAMA; PASK, 1996; SUMITA; RHINE; BOWEN, 1991). Essa baixa densidade acarreta outros problemas nas demais propriedades finais do material, como diminuição da resistência mecânica (TOMASI et al., 1997).

Durante o processamento, dois tipos de aglomerados podem ser formados. Os aglomerados fortes, também chamados de agregados, são formados entre as partículas a partir de fortes ligações atômicas primárias e apresentam menor porosidade do que os aglomerados fracos. Nos aglomerados fracos, ocorrem as ligações do tipo Van der Waals, eletrostática, magnética ou força de capilaridade quando há líquidos, que podem ser rompidas facilmente por ação mecânica ou por adição de defloculantes. (MAYO, 1996; HERNANDES, 2007). A Figura 6 apresenta a diferença entre pós aglomerados e agregados.

Figura 6 - Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados.



Fonte: adaptada de MAYO, 1996.

Sumita, Rhine e Bowen (1991) estudaram o efeito de vários defloculantes orgânicos na dispersão, empacotamento e sinterização de alumina de alta pureza em meio aquoso, para evitar a formação de agregados. Os resultados mostraram que o defloculante ácido 4-aminobenzóico (PABA) gerou os melhores resultados de menor tamanho de grão após sinterização e as maiores densidades a verde. Estudos posteriores mostraram que a utilização do PABA em meio não-aquoso, como no etanol, diminuiu a formação de agregados. (JEONG; NIIHARA, 1997).

Além da formação de agregados, conseqüentemente baixa densificação, outro problema no processamento é o crescimento de grãos, fazendo com que os produtos obtidos, muitas vezes, percam a característica nanométrica (CHINELATTO; PALLONE; TOMASI, 2001; KANTERS; EISELE; RODEL, 2000).

Uma das possibilidades para controlar o crescimento de grãos é a adição de uma segunda fase a uma matriz monofásica. Isso porque as inclusões reduzem a mobilidade do contorno de grãos, controlando o tamanho de grãos da matriz (TROMBINI et al., 2008). Outra possibilidade é adicionar aditivos de sinterização, que também melhoram a sinterabilidade e a densificação dos nanocompósitos (AZHAR et al., 2010). O óxido de magnésio (MgO) pode ser um desses aditivos e tem se mostrado bastante eficiente na sinterização de nanocompósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas de carbeto de silício (JEONG; NIIHARA, 1997; WANG et al., 1998). O uso do MgO: i) diminui a mobilidade do contorno de grãos; ii) aumenta a mobilidade dos poros, pois aumenta a difusividade superficial; iii) promove a difusão na rede cristalina e no contorno de grão, o que aumenta a taxa de densificação e iv) diminui a anisotropia no contorno e na energia de superfície dos grãos (CHINELATTO; PALLONE; TOMASI, 2001).

Neste contexto, além do correto processamento dos pós precursores, também é relevante a escolha e o controle do método

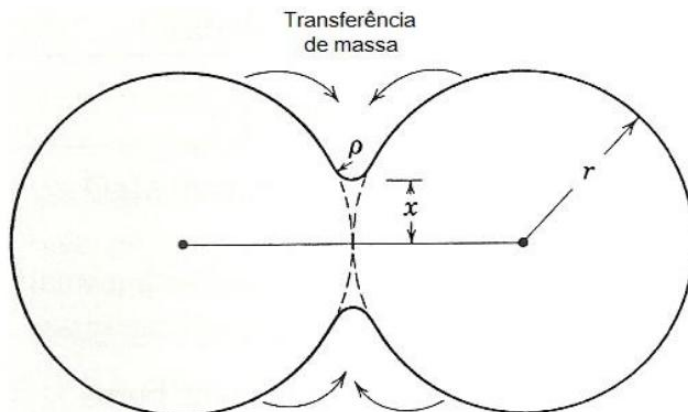
de sinterização utilizado para a consolidação do material a ser produzido, garantindo a obtenção das propriedades finais desejadas.

3.5 Sinterização

A sinterização é um processo termodinâmico no qual as partículas do pó adquirem uma estrutura sólida pela redução da área superficial específica, desenvolvendo a microestrutura e as propriedades desejadas no produto (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MAYO, 1996). De um modo geral, a sinterização pode ser definida como a eliminação dos poros entre as partículas iniciais, seguida da retração da peça, do crescimento de grãos e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes. Vale ressaltar que, em se tratando da obtenção de materiais porosos, a eliminação/fechamento dos poros não é bem-vinda (CHINELATTO et al., 2012; SILVA, 2011).

A força motriz durante a sinterização vem das diferenças de curvaturas da superfície das partículas no ponto de contato entre elas, denominado pescoço. É devido a estas diferenças de curvatura da superfície que ocorre o transporte de material (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; GERMAN, 1996). A Figura 7 apresenta um modelo de duas esferas em contato para exemplificar o transporte de material, sendo este modelo utilizado para a etapa inicial do processo de sinterização. Nas outras etapas existem a mesma força motriz e mecanismos, mas são utilizados modelos diferentes (GERMAN, 1996).

Figura 7 - Modelo de duas esferas em contato para exemplificar o transporte de material.



Nota: r é o raio da esfera, x é o raio do pesçoço e ρ é o raio de curvatura da superfície na região do pesçoço. FONTE: adaptada de CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997.

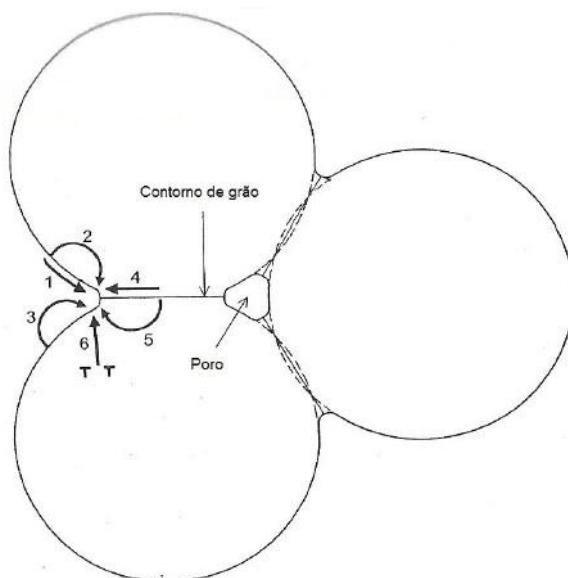
Quando duas esferas estão em contato ocorre um gradiente de tensão entre o pesçoço e o contorno de grão e também uma difusão de vacâncias. A curvatura do pesçoço causa uma tensão de tração na sua superfície, aumentando a concentração de vacâncias. Em contrapartida, uma tensão de compressão e uma diminuição da concentração de vacâncias, de iguais magnitudes, são provocadas na região do contorno de grãos. Conseqüentemente, gera-se uma difusão de vacâncias da região do pesçoço para o contorno de grãos e uma difusão equivalente de átomos na direção oposta (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997). Essas difusões ocorrem por mecanis-

mos diferentes, denominados mecanismos de transporte de massa (KANG, 2005).

O transporte de material, ou seja, como o átomo se move para chegar à área do pescoço, pode ocorrer por diferentes mecanismos de difusão e evaporação-condensação (GERMAN, 1996; KANG, 2005). As vacâncias e os átomos se movem pelas superfícies das partículas (difusão superficial), pelos espaços dos poros (evaporação-condensação), ao longo do contorno de grãos (difusão pelo contorno de grãos) e pelo interior da rede (fluxo plástico ou difusão volumétrica). Neste sentido, o comportamento do material na sinterização está diretamente relacionado aos eventos de transporte, acumulação e aniquilação do material na sinterização (GERMAN, 1996).

Existem pelo menos seis mecanismos de transporte de massa, que podem ser divididos em transporte superficial e transporte volumétrico (RAHAMAN, 2003). A Figura 8 apresenta esquematicamente os mecanismos que podem ocorrer durante a sinterização. Todos os mecanismos promovem o crescimento do pescoço, aumentando a resistência do compacto durante a sinterização. No entanto, os mecanismos superficiais 1, 2 e 3 envolvem o crescimento do pescoço sem densificação ou retração, uma vez que não modificam a distância entre os centros das partículas. Já os mecanismos de transporte pela rede 4, 5 e 6 aproximam os centros das partículas, conduzindo à densificação e retração (RAHAMAN, 2003).

Figura 8 - Mecanismos atuantes no processo de sinterização.



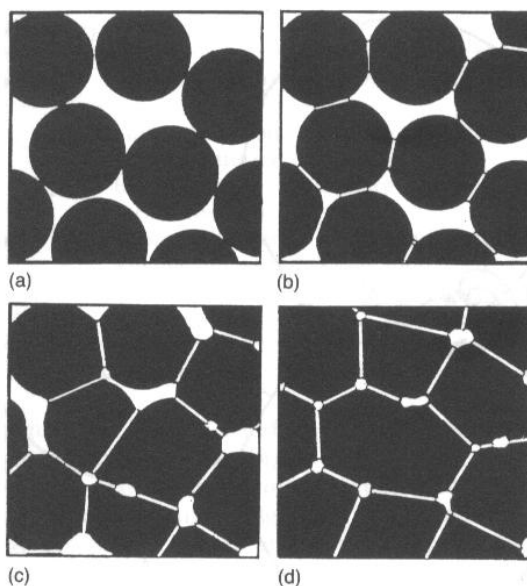
Nota: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica partindo da superfície; (3) evaporação-condensação; (4) difusão por contorno de grão; (5) difusão volumétrica pelo contorno de grão; (6) fluxo plástico. Fonte: adaptada de RAHAMAN, 2003.

Estes mecanismos atuantes durante a sinterização podem ser influenciados por diversos fatores que agem diretamente no processo. As propriedades do compacto a verde, como composição (incluindo aditivos), densidade, tamanho e forma das partículas e pressão aplicada na conformação, são aspectos importantes que devem ser considerados no processo. Além disso, os parâmetros como pressão, atmosfera, temperatura e tempo, incluindo taxas de

aquecimento e resfriamento, também exercem influência no processo de sinterização (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MAYO, 1996).

Devido a estes mecanismos, várias mudanças geométricas na microestrutura podem ocorrer durante a sinterização, possibilitando a divisão do processo nos estágios inicial, intermediário e final, conforme apresentado na Figura 9 (GERMAN, 1996; LEE; RAINFORTH, 1994).

Figura 9 - Estágios da sinterização por fase sólida: (a) partículas soltas do pó, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio



Fonte: LEE; RAINFORTH, 1994.

No estágio inicial, Figura 9 (b), ocorre o rearranjo das partículas do pó e formação da ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre as partículas, aumentando a densidade relativa em aproximadamente 10%. No estágio intermediário, Figura 9 (c), o tamanho dos contatos aumenta, a porosidade diminui consideravelmente e ocorre a retração da peça devido à aproximação das partículas. Além disso, o contorno de grãos e os grãos são formados e crescem lentamente, sendo que a densidade relativa pode chegar a 90%. Esse estágio termina quando os poros são isolados. No estágio final, Figura 9 (d), os poros se fecham e são lentamente eliminados, causando pouca densificação, mas ocorre o crescimento dos grãos (GERMAN, 1996; LEE; RAINFORTH, 1994; SHAW, 1989).

O processo de sinterização utilizando-se pós com partículas nanométricas apresenta diversas vantagens, como melhor sinterabilidade, em relação a processos que utilizam partículas maiores. Isso é devido à grande área superficial e, conseqüentemente, à grande fração de átomos nos contornos de grãos, apresentando maior difusividade em comparação com materiais com partículas mais grossas. Além disso, esses átomos representam uma elevada energia superficial, favorecendo o processo de sinterização. Esses fatores contribuem para a diminuição da temperatura de sinterização (HAHN; LOGAS; AVERBACK, 1990; SATO; CARRY, 1995; SUMITA; RHINE; BOWEN, 1991).

Entretanto, apesar do uso de partículas nanométricas diminuir a temperatura de sinterização, a densificação de materiais cerâmicos pode ser acompanhada do crescimento de grãos. O crescimento de grãos é o processo pelo qual o tamanho médio de grãos de um material livre de tensão aumenta continuamente durante o tratamento térmico. Ele ocorre pelo movimento dos contornos, na qual a força motriz é a diferença na energia livre do material nos dois lados de um contorno, fazendo este se mover na direção do centro de curvatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; GERMAN, 1996). Quando em excesso, esse crescimento pode provocar a perda das características nanométricas do produto final (GROZA, 1999; GROZA; DOWDING, 1996).

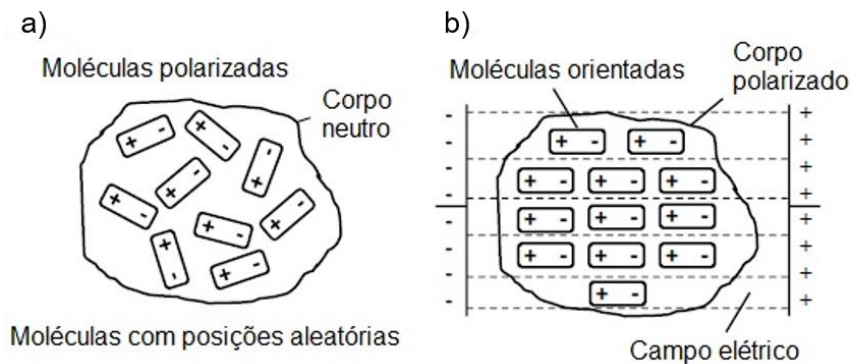
Neste sentido, é difícil obter materiais densos nanoestruturados por meio da sinterização convencional, devido ao crescimento de grãos, intrínseco ao processo. Assim, são promissores os processos nos quais se pode ter um maior controle no crescimento de grãos e obter materiais com alta densificação e microestrutura nanométrica. Dentre estes processos estão os métodos não convencionais que utilizam campo elétrico durante a sinterização, como a sinterização por micro-ondas (PRESENDA et al., 2015; TROMBINI et al., 2008) e a sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* – SPS).

3.5.1 Sinterização por micro-ondas

A energia de micro-ondas vem sendo utilizada em vários processos industriais ao longo dos últimos anos (AGRAWAL, 2005; CHENG; ROY; AGRAWAL, 2001; DEKSNYS et al., 2007; KUMAR; MATHEWS, 2005; ORLOV et al., 2005). Estas aplicações incluem a comunicação (OLIVEIRA, 2017), o processamento de alimentos (YANIK, 2017), a terapia medicinal (WU; LIU; XU, 2016), a síntese de polímeros (GARAGALZA et al., 2017), entre outros. Além disso, outra área de interesse é na sinterização de materiais cerâmicos, frente aos métodos convencionais de aquecimento, devido às vantagens como altas taxas de aquecimento e redução do tempo de processo e do consumo de energia (AGRAWAL, 1998; BOCH; LEQUEUX, 1997).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que tem uma faixa de frequência no espectro de 0,3 a 300 GHz, com intervalo de onda de 1 m a 1 mm (THOSTENSON; CHOU, 1999). O aquecimento por micro-ondas se baseia no fato de que o corpo neutro possui moléculas polarizadas em posições aleatórias, que podem ser orientadas pela aplicação de um campo elétrico, conforme esboçado na Figura 10. A inversão da polaridade faz com que as moléculas modifiquem a sua posição, reorientando-se de acordo com o novo campo elétrico (CLARK; SUTTON; LEWIS, 1997; LUO et al., 2014; MARTÍNEZ, 2015).

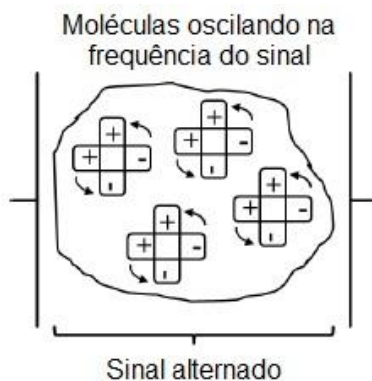
Figura 10 - Posição das moléculas a) no estado natural e b) sob a ação do campo elétrico.



Fonte: adaptada de MARTÍNEZ, 2015.

Uma constante mudança na polaridade faz com que as moléculas mudem de posição rapidamente (Figura 11), provocando a geração de calor (MARTÍNEZ, 2015). Assim, o material se aquece devido a energia absorvida pela própria vibração das moléculas. Como essa vibração ocorre na mesma intensidade e ao mesmo tempo, o calor é gerado em toda a amostra e de dentro para fora, provocando a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor invertido (BORRELL et al., 2013; CLARK; SUTTON, 1996). Com isso, peças grandes são rápida e uniformemente aquecidas, evitando a geração de grandes tensões térmicas que, consequentemente, causariam trincas ou danos ao material (SCHIFFMAN, 1995).

Figura 11 - Orientação das moléculas sob a ação do campo elétrico.



Fonte: adaptada de MARTÍNEZ, 2015.

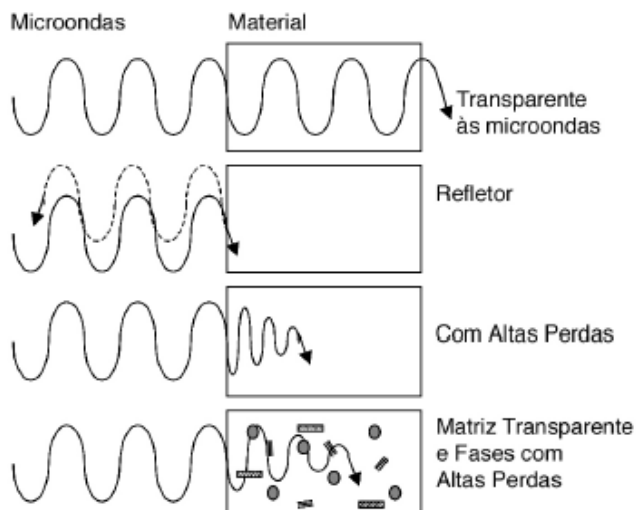
A absorção destas micro-ondas varia com a composição e estrutura de fases, o que possibilita separar os materiais conforme a sua interação com as micro-ondas (BENAVENTE et al., 2014a; CLARK; FOLZ; WEST, 2000; OGHBAEI; MIRZAEI, 2010). Estas interações estão apresentadas na Figura 12. Às micro-ondas, nos materiais transparentes (cerâmicas de uma maneira geral), que são os materiais com baixa perda dielétrica, as ondas passam totalmente, sem interação ou perdas de energia. No entanto, quando aquecidos acima de uma temperatura crítica, que varia de material para material, passam a absorver mais as micro-ondas. (BENAVENTE et al., 2014b, MENEZES; SOUTO, KIMINAMI, 2007a).

Nos materiais condutores como os metais, as micro-ondas são refletidas e não penetram, sendo classificados como materiais

opacos (MENEZES; SOUTO, KIMINAMI, 2007a). Já nos materiais de absorção com uma ou mais fases, que são os materiais com alta perda dielétrica, as micro-ondas são absorvidas eficientemente até certo ponto, com base no valor do fator de perda dielétrica, provocando o rápido aquecimento do material (VENKATESH; RAGHAVAN, 2004).

Pode-se ainda ter uma quarta categoria de materiais, que tem uma absorção mista, observada nos materiais compósitos ou de múltiplas fases. Nesses materiais, a matriz é um isolante com baixas perdas e a fase dispersa é um material de elevada perda dielétrica. Esses materiais possuem características significativas no processamento com micro-ondas, uma vez que apresentam aquecimento seletivo. Neste caso, as micro-ondas são absorvidas pelo componente com alta perda dielétrica, enquanto passam pelo material com baixa perda dielétrica com pouca perda de energia (VENKATESH; RAGHAVAN, 2004). Assim, a fase com altas perdas dielétricas se aquece preferencialmente e transfere a energia para a matriz, que também irá se aquecer rapidamente. Portanto, a adição de fases condutoras ou magnéticas aumenta a absorção de micro-ondas nos materiais transparentes (SUTTON, 1989; BENAVENTE et al., 2015).

Figura 12 - Interação das micro-ondas com os materiais.



Fonte: MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007a.

Considerando-se essas divisões, se os parâmetros e os aspectos envolvidos no processo forem bem controlados, a sinterização de materiais cerâmicos por micro-ondas pode ser feita com uma rápida taxa de aquecimento, menor tempo de permanência na temperatura desejada e maiores confiabilidade e segurança (BORRELL et al., 2012b; GELFUSO; TEIXEIRA NETO; THOMAZINI, 2007; MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007a). Essas características, além de otimizar o processo e gerar uma economia de energia, promovem maior homogeneidade estrutural e menor tamanho médio de grão, levando a uma melhoria na microestrutura do material (BROSNAN; MESSING; AGRAWAL, 2003; CHENG, J. et al, 2002; EBADZADEH;

SARRAFI; SALAH, 2009; MENEZES; SOUTO; MIZUNO, 2004; SANDOVAL, 2011).

No entanto, mesmo que o processo ofereça vários benefícios, ele pode apresentar diversos problemas, como o aquecimento inicial dificultado devido à pequena absorção de micro-ondas em baixas temperaturas, levando ao exagerado crescimento de grãos (NIGHTINGALE; WORNER; DUNNE; 1997). Já em altas temperaturas, a instabilidade térmica pode causar a excitação dos gases, o superaquecimento catastrófico da amostra e o fenômeno *thermal-runaway*. Esse efeito é um problema de gradiente térmico que ocorre nos aquecimentos volumétricos, causando grandes diferenças de temperatura, uma vez que um determinado ponto do material está ligeiramente mais aquecido do que a sua vizinhança (XIE et. al., 1999; PRESENDA et al., 2015; JANNEY; CALHOUN; KIMREY, 1992). Para evitar tais dificuldades, pode-se realizar uma sinterização híbrida, com ciclos rápidos e controlados, onde se utilizam outras fontes de aquecimento auxiliares, como susceptores (GOLDSTEIN; GIEFMAN; BAR ZIV, 1998; THRIDANDAPANI, 2009; WANG; BINNER; VAIDHYANATHAN, 2006).

Os susceptores são materiais com grandes perdas dielétricas em baixas temperaturas, que atuam como agentes auxiliares de aquecimento (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007 b, c; MARTÍNEZ, 2015). Os susceptores, consumidos durante sinterização, são utilizados para aquecer a amostra até uma determinada temperatu-

ra, na qual ela passa a absorver as micro-ondas do modo eficaz. Esses susceptores consumidos abrangem carbono, ligantes, nitrato e polímeros, que queimam em altas temperaturas (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007a). Os susceptores permanentes não queimam em temperaturas elevadas e permanecem durante todo o processo, fornecendo uma distribuição mais uniforme de temperatura. Isso porque, o aquecimento ocorre em duas direções: do núcleo até a superfície, provocado pelas micro-ondas e no sentido contrário ajudado pelo susceptor, mediante radiação de infravermelho, convecção ou condução. (MARTÍNEZ, 2015). O carbeto de silício (SiC) é o material mais utilizado como susceptor permanente, devido à sua resistência química e estabilidade estrutural em altas temperaturas (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007a).

5.5.2 Sinterização por plasma

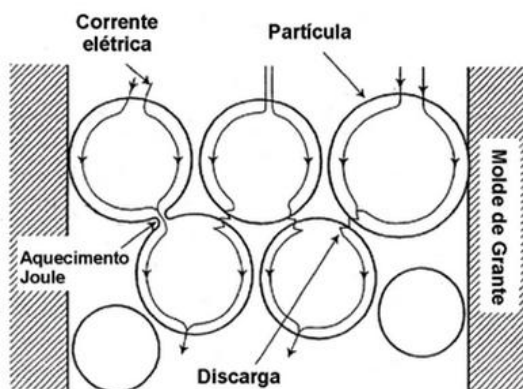
O método de *Spark Plasma Sintering* (SPS) tem semelhança com o método de prensagem a quente. No entanto, ele permite obter alta densificação com baixo crescimento de grãos usando menores temperaturas e tempos de sinterização (BONACHE et al., 2011; KAWANO; KAKEMOTO; IRIE, 2015; KIESLICH et al., 2013).

Neste método, também conhecido como sinterização assistida por campo, o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite sob vácuo de aproximadamente 10^{-2} mbar, enquanto pulsos de voltagem de alta corrente são aplicados diretamente no molde (MA-

MEDOV, 2002; TROMBINI et al., 2008). Essa corrente aplicada através do molde e a descarga entre as partículas aquecem o pó. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e um fenômeno de autoaquecimento é formado. (BORRELL et al., 2012a; KUMAR et al., 2016; TOKITA, 2000).

A Figura 13 apresenta como pode ser o fluxo dos pulsos de corrente pelas partículas do pó. O pulso de corrente alternada aplicado diretamente no molde e na amostra pode causar *Spark Plasma*, pressão de impacto pela geração do plasma, aquecimento Joule e difusão por campo elétrico (TROMBINI et al., 2007). O aquecimento Joule gerado pela resistência elétrica, o fluxo plástico dos materiais ocasionado pela aplicação de pressão e a aplicação direta da corrente, favorecem a transferência de calor e massa. Estes fatores resultam em uma rápida taxa de aquecimento e sinterizações com menores tempos de permanência e temperaturas, caracterizando uma alta eficiência térmica no processo (KUMAR et al., 2016; TROMBINI et al., 2007).

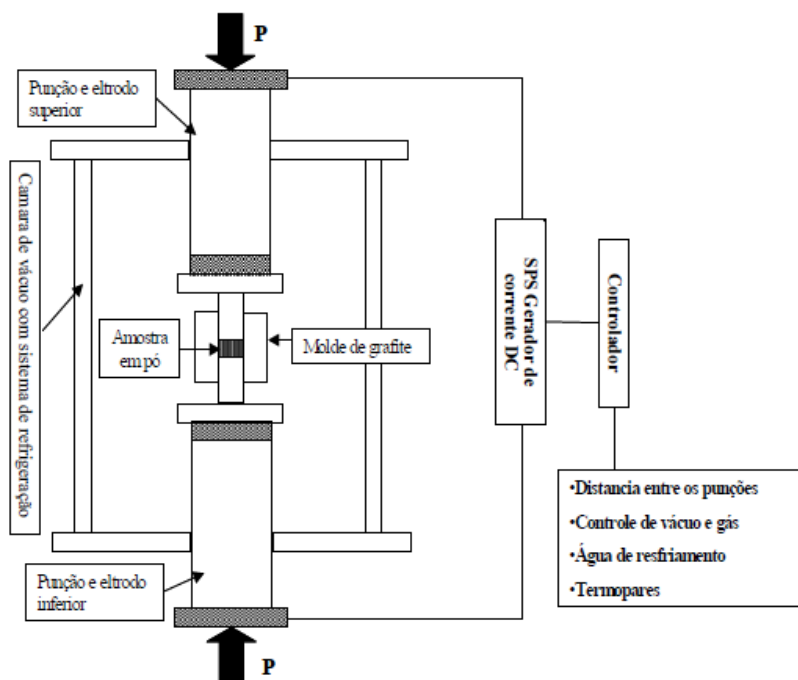
Figura 13 - Fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó.



Fonte: TROMBINI, et al.,2007.

Uma configuração típica do sistema de SPS é apresentada na Figura 14. Esse sistema é composto por uma máquina com eixos verticais, mecanismos para aplicação de pressão, punções com função de eletrodo, gerador de corrente alternada e câmara de vácuo ou atmosfera controlada com sistema de refrigeração a base de água. Além disso, o equipamento também apresenta sistemas de controle de vácuo/atmosfera, temperatura, pressão, refrigeração e do deslocamento dos punções. Dependendo do equipamento e do material a ser sinterizado, pode-se trabalhar com correntes de 1 a 20 mil amperes e carga de 10 a 100 toneladas (TROMBINI et al., 2007).

Figura 14 - Configuração típica do sistema de SPS.



Fonte: TROMBINI et al., 2007.

A alta eficiência térmica do processo de SPS pode diminuir o tempo de sinterização em cerca de um terço a um quinto do tempo gasto nos processos de prensagem a quente e isostática a quente (MAMEDOV, 2002). Além disso, ela também pode levar a menores temperaturas de sinterização em relação às utilizadas na prensagem a quente. Para nanocompósitos de alumina com 5%vol. de SiC, Gao

e colaboradores (2000) utilizaram 200 °C a menos da temperatura usada na prensagem a quente.

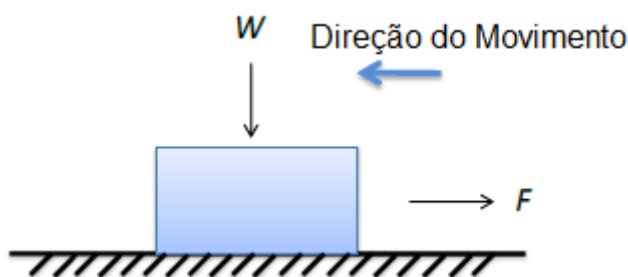
Mesmo tendo as desvantagens da baixa produtividade, limitações no formato e tamanho da amostra e do maior investimento do equipamento de SPS, vários pesquisadores vêm estudando este método em diferentes tipos de sistemas de difícil sinterização. Isso porque os ciclos de aquecimento/arrefecimento de apenas alguns minutos e com temperaturas inferiores, proporciona a obtenção de materiais densos, com microestrutura refinada e melhores propriedades finais com um menor custo energético (HUANG et al., 2017; MUNIR; ANSEMI-TAMBURINI; OHYANAGI, 2006). Neste contexto, o SPS pode ser usado em cerâmicas (GÜRÇAN; AYAS, 2017; SHEN et al., 2002), compósito de matriz cerâmica reforçados com não-óxidos, como carbetos (CHAE et al., 2006), compósito de matriz metálica (SIDDIQUI et al., 2017) e materiais nanocristalinos (BORRELL et al., 2011; EL-ESKANDARANY; AL-HAZZA; AL-HAJJI, 2017).

3.6 Ensaio de desgaste

Fricção e desgaste são duas propriedades tribológicas relacionadas ao deslizamento seco (sem lubrificante) e que só podem ser analisadas quando o deslizamento é formado por corpos sólidos. A fricção é a resistência ao movimento quando um corpo se move tangencialmente sobre outro com o qual está em contato (BHUS-

HAN, 2001). A força tangencial é chamada de força de fricção, F , e atua na direção oposta à direção do movimento, conforme apresentado na Figura 15. A fricção é uma resposta do sistema e não uma propriedade do material. Seu coeficiente é independente da velocidade do deslizamento, mas é influenciado pelas condições de operação dos ensaios, como temperatura e umidade. (CZICHOS et al., 1995; TOMÁS, 2010).

Figura 15 - Deslizamento de um corpo livre sobre uma superfície.



Fonte: adaptada de TOMÁS, 2010.

Assim como o coeficiente de fricção, o desgaste também envolve a mecânica do contato sólido. O desgaste é definido como a eliminação do material de uma superfície sólida a partir do contato com o contra material durante o ensaio (MEDVEDOVSKY, 2001). No processo contínuo de desgaste, o material pode ser eliminado da superfície e expulso, pode ser transferido a outra parte da superfície ou pode ficar preso entre as superfícies de contato como uma partí-

cula livre, sendo chamado neste caso de detrito. Apesar de não ter uma relação totalmente estabelecida, a força de fricção está associada a evolução do desgaste, sendo que algumas vezes, sistemas com alta fricção exibem altas taxas de desgaste (TOMÁS, 2010).

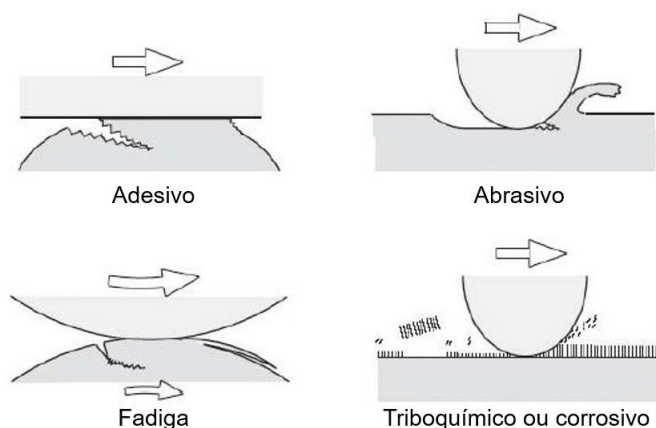
De todo modo, atrito e desgaste não são características intrínsecas do material, mas sim uma resposta dependente do sistema de desgaste, ou seja, da interação entre as superfícies em movimento e das condições ao redor. Qualquer superfície é considerada imperfeita tridimensionalmente e deve ser descrita considerando-se sua topografia, estrutura e características físicas, químicas e mecânicas. A rugosidade, o perfil, as camadas e as falhas são parâmetros importantes no estudo da superfície (BHUSHAN, 2000). A rugosidade é analisada em função do tamanho dos topos e vales em relação ao desvio da planicidade da superfície, sendo importante para o desgaste. Isso porque, o contato entre as duas superfícies só irá ocorrer nos maiores picos, alcançando uma área de contato menor do que em uma superfície completamente plana, denominada área de contato real. Portanto, a evolução do desgaste dependerá do tipo de contato das superfícies e da área de contato real formada (HUTCHINGS, 1992; TEDESCO, 2010).

A partir da área de contato real entre duas superfícies, o desgaste pode ocorrer por diversos mecanismos, mesmo que não haja fronteiras bem definidas entre eles. Esses mecanismos podem ser classificados em: adesão, abrasão, fadiga superficial e reações

triboquímicas ou corrosão (BHUSHAN, 2000), como apresentado na Figura 16. No entanto, eles ainda podem resultar em outros macro-mecanismos como deformação plástica, fratura, delaminação e cisalhamento (TEDESCO, 2010).

A adesão é a formação e o rompimento de ligações interfaciais, devido à deformação plástica, na qual é causada pela alta pressão e reação existente entre as superfícies deslizantes em contato. Esta interação entre as superfícies provoca rupturas pelo crescimento de trincas e, se uma superfície for mais resistente do que a outra, também causa transferência de material (HUTCHINGS, 1992). Em casos de fratura e permanência de fragmentos na região de desgaste, estes podem atuar como partículas abrasivas, ocorrendo o desgaste adesivo e abrasivo simultaneamente (BUDINSKI, 1988).

Figura 16 - Classificação dos mecanismos de desgaste.



Fonte: adaptada de BHUSHAN, 2000.

A abrasão é a remoção do material por partículas duras devido ao contato entre duas superfícies deslizantes. Estas partículas podem ser originárias do sistema tribológico de modo intencional ou ser detritos de desgaste. O mecanismo de desgaste por abrasão pode ainda ser dividido em macro e micromecanismos de abrasão. Os macromecanismos são os de deformação plástica ou de fratura frágil e ocorrem pelos micromecanismos: microsulcamento, micro-corte, micro-lascamento e micro-fadiga superficial (KATO, 1992; TEDESCO 2010).

A fadiga superficial é a formação de trincas e posterior fratura, causada pelas tensões de tração ou compressão cíclicas geradas pelo movimento repetitivo. Essas trincas podem ter origem também abaixo da superfície, sendo chamadas de sub-superficiais (BUDINSKI, 1988). As trincas também podem ser causadas por inclusões que agem como concentradores de tensão e aumentam a tensão de cisalhamento (TEDESCO 2010).

Já as reações triboquímicas são caracterizadas pela reação das superfícies em contato com o meio ambiente, formando uma camada superficial de diferente composição do material original (BAYER, 2004; BHUSHAN, 2000). Essa nova superfície recebe o nome de tribofilme e pode ser arranca ou delaminada com a continuação do processo. Em cerâmicas de óxido, como o Al_2O_3 , essas reações podem criar uma camada protetora que alisa a superfície,

diminuindo o atrito e o arrancamento de grãos (ADACHI; KATO, 2000).

Na prática, mais de um mecanismo de desgaste atuante pode ocorrer em um mesmo processo. Para auxiliar na classificação do comportamento de desgaste, os mecanismos predominantes são relacionados à regimes de desgaste. Esse regime se refere à velocidade ou a taxa com a qual o desgaste acontece. No regime moderado ocorre a formação de pequenos detritos, que sofrem reação triboquímicas e criam uma camada lisa. Devido ao alisamento da superfície, as taxas de desgastes são menores que 10^{-6} mm³/N·m e as superfícies, embora lisas, podem conter riscos e sulcamentos, mas devem estar livres de fratura (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002; PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004).

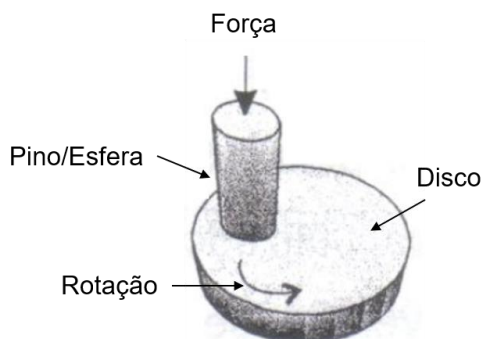
Já o regime severo ocorre pelo acúmulo de várias microfraturas, formando detritos com a quebra dos tribofilme. A superfície apresenta riscos, sulcamento, trincas, arrancamento de grãos e fratura frágil, sendo que as taxas de desgaste são maiores do que 10^{-6} mm³/N·m (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002; PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004). A condição limite entre os dois regimes não é exatamente definida e normalmente é estabelecida pelas demais características da superfície desgastada. Pasaribu e colaboradores (2004) relatam a existência de uma região de transição, com taxas de desgaste entre 10^{-4} e 10^{-6} mm³/N·m, mas não há demais informações sobre o aspecto da superfície.

Neste contexto, a determinação dos mecanismos e do regime de desgaste em uma determinada situação de deslizamento é realizada pela análise da superfície desgasta usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Existem vários métodos para realizar o desgaste desta superfície, cujos pontos críticos são as condições do processo, sua duração, as características do material, a carga aplicada e o meio ambiente (FARROKHZAD; KHAN, 2016). Além disso, a combinação entre estes parâmetros pode modificar totalmente o resultado.

Os ensaios mais utilizados para testes a seco em materiais cerâmicos são pino ou esfera no disco (ANDERSON; BLOMBERG, 1993) A Figura 17 apresenta esquematicamente a configuração deste ensaio. Estes ensaios deslizantes são mais expressivos por envolverem transferências de materiais entre as superfícies de contato, conceito de detritos, formação de tribofilme, crescimento de trincas superficiais, entre outros processos (BRENDEL, 1988). De um modo geral, para a realização do ensaio se utiliza uma amostra plana que gira a uma velocidade constante, enquanto o contra material está fixo e se apoia sobre a amostra, transcrevendo um círculo com diâmetro fixo. A força tangencial de fricção é medida por um sensor durante todo o ensaio, enquanto a carga normal e a velocidade se mantêm constantes. Além disso, os ensaios sem lubrificação são realizados entre pares com fricção diferentes, sendo que os contra

materiais normalmente disponíveis são aço, Al_2O_3 e *cermets* como WC-Co (TOMÁS, 2010).

Figura 17 - Esquema do ensaio de desgaste pino/esfera no disco.



Fonte: adaptada de BRENDEL, 1988.

Nos ensaios de desgaste, existe uma grande complexidade envolvendo a interação entre as características intrínsecas do material (composição, dureza, entre outras) e o seu comportamento microestrutural, devido aos processos de aquecimento e as condições dos ensaios. No entanto, o comportamento de desgaste do material pode ser otimizado considerando-se diferentes fatores: i) o refinamento microestrutural é benéfico para a resistência ao desgaste, uma vez que reduz a taxa de desgaste moderada, atrasando a transição para o desgaste severo; ii) a dureza do material afeta a velocidade de introdução de deslocamentos e, portanto, o acúmulo de estresse nos contornos de grão. Neste sentido, os tempos de transição

para o desgaste severo será maior; iii) o tempo de transição para o desgaste severo será aumentado e a taxa de desgaste reduzida quando aumentar a resistência no contorno de grão; iv) o desgaste moderado é reduzido e a transição para o desgaste severo é mais lenta quando se diminui a rugosidade do contato, seja por lubrificação ou polimento; v) a tensão residual pode ser minimizada como consequência do processo de sinterização, como por exemplo, sinterização convencional versus sinterização por SPS (RODRÍGUEZ-SUAREZ et al., 2011).

A resistência ao desgaste de um material é importante em diversos equipamentos que funcionam em ambiente abrasivo ou em condições de atrito. Nestes casos, o uso de materiais mais resistentes aumenta o desempenho e a qualidade do processo e diminui a manutenção. Características como propriedades estáveis a altas temperaturas, inércia química e alta dureza e módulo elástico tornam interessante o uso dos materiais cerâmicos no desenvolvimento de novos materiais resistentes ao desgaste. Guia fios, mancais, pistões e ferramentas de corte são exemplo de materiais nos quais é imprescindível a alta resistência ao desgaste (KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006; D`ERRICO et al., 1999).

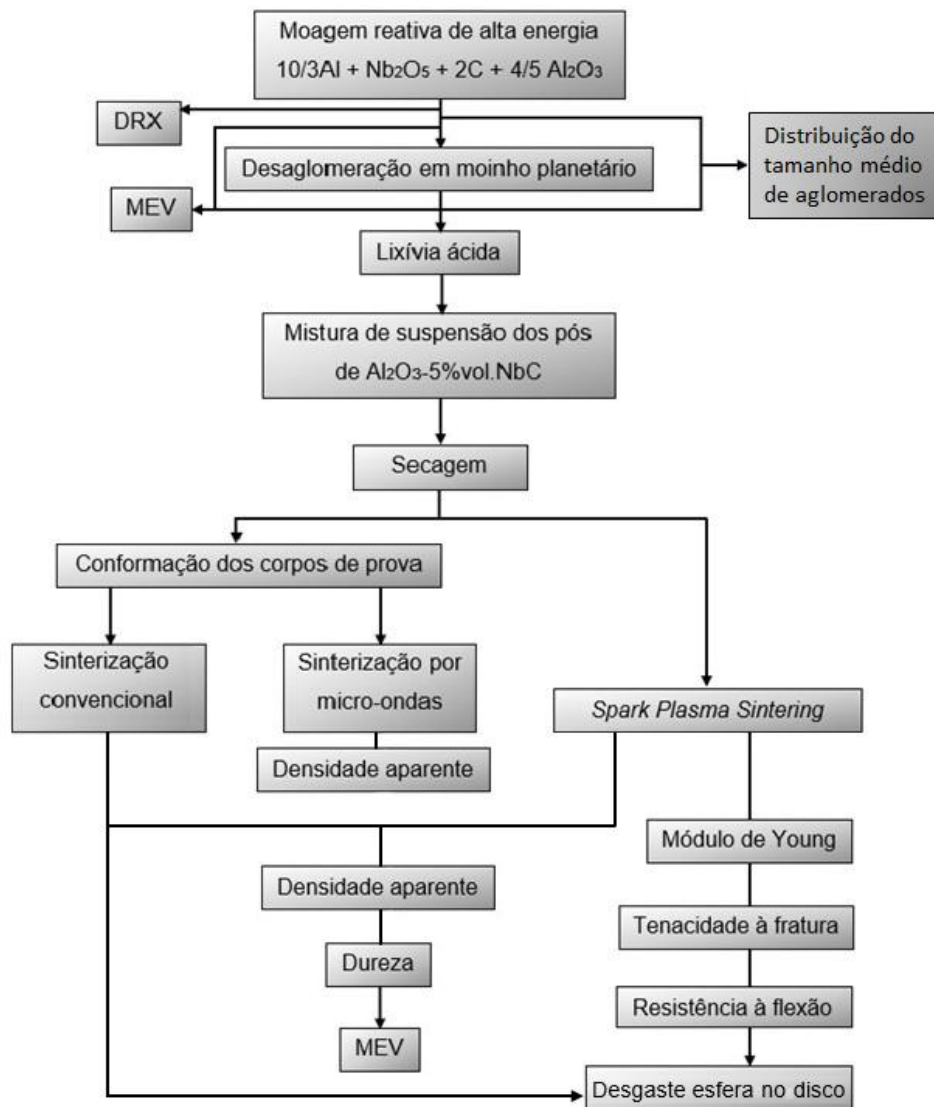
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho envolve diversas etapas, sendo elas de um modo geral:

- Obtenção dos pós nanométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ por moagem reativa de alta energia (MAE), desaglomeração, lixívia e caracterização destes pós;
- Mistura dos pós de alumina com 5% em volume de inclusões nanométricas de NbC, secagem e conformação dos nanocompósitos;
- Sinterização dos nanocompósitos usando três diferentes métodos: sinterização em forno convencional com atmosfera de argônio, micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*.
- Caracterização física, mecânica, microestrutural e tribológica dos nanocompósitos obtidos.

O fluxograma da Figura 18 apresenta, resumidamente, os procedimentos utilizados na realização desse trabalho.

Figura 18 - Fluxograma resumido as etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.



Fonte: própria autora.

4.1 Obtenção dos pós nanométricos de Al₂O₃-NbC

A obtenção dos pós nanométricos de alumina (Al₂O₃) e carbeto de nióbio (NbC) foi realizada por MAE em moinho tipo SPEX, seguindo a estequiometria:



sendo que os 0,8 mols de Alumina (4/5 Al₂O₃) foram usados como diluente para diminuir a temperatura adiabática da reação e consequentemente diminuir a formação de agregados (PALLONE et al., 2003). Uma discussão relacionada à essa quantidade de alumina usada como diluente está apresentada na seção 5.1. Além disso, para garantir a ignição e o desencadeamento de uma reação autosustentada e integral, a massa de cada pó foi calculada segundo a estequiometria da eq. (3) e a massa total dos pós-reagentes foi determinada considerando-se uma relação de moagem de 4:1 (bolas:material).

Os reagentes utilizados foram: Alumínio (ALCOA com 99,7% de pureza), Óxido de Nióbio (CBMM com 98,5% de pureza), Carbono amorfo e Alumina comercial (AKP-53, Sumitomo com 99,95% de pureza). O frasco com tampa e as 5 bolas de 11 mm de diâmetro eram de aço temperado. A moagem foi realizada por 330 minutos para que após a ocorrência da reação aos 190 minutos, o tamanho das partículas fosse reduzido às dimensões nanométricas.

4.2 Caracterização dos pós nanométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

Após a obtenção dos pós nanométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, usando MAE, foi realizada a caracterização das fases e tamanho de cristalito usando difração de raio X (DRX). Além disso, o pó também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medida de distribuição do tamanho médio de aglomerados.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização usando DRX foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600, com radiação $K\alpha$ (Cu), operando com tensão de 40kV e corrente de 40mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2 graus/minuto, variando 2θ de 0° a 80° .

A difração de raios X é baseada na relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4)$$

na qual n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação do tubo de cobre e θ é o ângulo de incidência dos raios X (CULLITY, 1956).

Os picos obtidos, referentes as fases formadas, foram identificados com o auxílio das fichas de dados de difração presentes no

software do equipamento (PDXL2), o qual também calculou a quantidade de cada fase presente utilizando o método de Rietveld.

4.2.2 Medida de tamanho de cristalito

A partir dos ensaios de DRX, também foram obtidas as medidas de tamanho de cristalito, definido como o tamanho dos microdomínios que difratam em fase. A difração é sensível a essas unidades de difração e não ao tamanho de partícula, que mesmo parecendo um cristal perfeito, pode ser composta por vários cristalitos. (CULLITY, 1956; KLUNG; ALEXANDER, 1962).

Neste trabalho, o tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento dos picos de DRX mais intensos de cada fase, por meio da equação de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

sendo que t é o tamanho de cristalito, K é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação do tubo de cobre, θ é o ângulo de Bragg e B é o alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade. A constante K pode variar de 0,5 a 2,0 dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho dos cristalitos. Entretanto, Scherrer considera k igual a 0,9 (CULLITY, 1956; KLUNG; ALEXANDER, 1962; SALGADO; GONZALEZ, 2003).

4.2.3 Medida de distribuição do tamanho médio de aglomerados

O pó obtido na MAE também foi analisado quanto a distribuição do tamanho médio de aglomerados. Esta análise foi realizada em um equipamento HORIBA, modelo LA-950 V2, que utiliza a sedimentação de partículas em fase líquida acelerada pela centrifugação. A medida óptica é realizada por meio da transmissão de laser, na qual a concentração das partículas presentes na suspensão é proporcional à absorção de luz.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise para verificar as características microestruturais do pó obtido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um Microscópio de marca FEI-Magellan 400 L, que possui uma resolução menor do que 1 nm.

A preparação da amostra consistiu em dispersar o pó em acetona PA e gotejá-lo sobre o porta-amostra. Depois da evaporação da acetona, o pó foi recoberto com ouro para então, ser analisado.

4.3 Desaglomeração dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

Para eliminar os agregados formados durante a MAE, os pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ foram desaglomerados por uma hora em um moinho planetário de marca Pulveresette 4 FRITSCH GmbH. Este equipa-

mento possui dois dispositivos rotativos para fixação dos frascos de moagem posicionados radial e axialmente simétricos sobre um disco, que executam um movimento de rotação em torno do seu próprio eixo e contrário ao de translação, descrito em torno do eixo de rotação do disco no qual são acoplados. A força centrífuga gerada por essa combinação de movimentos aumenta a força de impacto dos elementos de moagem resultando na desaglomeração dos pós.

Para este procedimento foi realizado com base em resultados anteriores obtidos por Pallone e colaboradores (2003). Para isso, foram utilizados dois frascos de moagem de aço temperado com tampa roscada e esferas de moagem de 11 mm de diâmetro. A desaglomeração foi feita na proporção bola:material de 5:1 e em meio alcoólico com 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), utilizado como defloculante.

A caracterização microestrutural desse pó desaglomerado foi realizada usando medida de distribuição do tamanho médio de aglomerados e também por MEV, utilizando os mesmos equipamentos descritos nos itens 4.2.3 e 4.2.4, para verificar a eficiência do processo de desaglomeração.

4.4 Eliminação do Ferro nos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

Os impactos e a ação abrasiva do pó causam desgastes na superfície do frasco e das esferas utilizadas durante a moagem reativa de alta energia e durante a desaglomeração, contaminando a

mistura com ferro (Fe). A eliminação deste Fe foi realizada por meio da lixívia ácida, na qual o pó, que estava em suspensão alcóolica, foi transferido para 5 béqueres para sedimentação, realizada por 48 horas. Após este período, a fase líquida (álcool) foi substituída por uma solução de 20% de ácido clorídrico (HCl) em meio aquoso, sendo colocada em banho maria a 80 °C por 30 minutos. Então, a suspensão foi mantida em repouso por mais 48 horas e decorrido este tempo, a fase líquida apresentou coloração amarelada, decorrente do ferro. A solução de HCl contaminada foi substituída por uma nova solução de HCl a 20% e a suspensão foi novamente aquecida em banho maria. Esse procedimento foi repetido por 5 vezes até que a fase líquida ficasse incolor, indicando a ausência do Fe na suspensão. Finalmente, após mais uma sedimentação, a solução ácida foi substituída por álcool para evitar a formação de aglomerados.

4.5 Mistura dos pós de Al_2O_3 -5%vol.NbC

A correção percentual do volume de 5% em volume de inclusões de NbC na matriz de Al_2O_3 foi realizada a partir da mistura das suspensões de Al_2O_3 e Al_2O_3 -NbC na proporção desejada. A escolha de 5% em volume de inclusões de NbC foi baseada em resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa usando outros tipos de inclusões, como ZrO_2 , TiC, TiB_2 , entre outros (TOMASI, PALLONE BOTTA FILHO, 1999). Foram realizados estudos utilizando 1% a 20% de inclusões nanométricas de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 ,

sendo os melhores valores encontrados com 5%. Usando quantidades maiores, houve dificuldade na dispersão de inclusões, formando pequenos aglomerados de partículas nanométricas de ZrO_2 . Valores inferiores a 5% não formam eficientes na inibição do crescimento do grão da matriz de Al_2O_3 . Portanto, com base nesses resultados, optou-se por usar 5 %vol de inclusão de NbC na matriz de Al_2O_3 .

Com o intuito de garantir a obtenção de pós livres de aglomerados, as duas suspensões foram previamente desaglomeradas em moinho de bolas convencional, utilizando frasco de polipropileno e esferas de moagem de ZrO_2 de 5 mm de diâmetro. Os procedimentos adotados são baseados em resultados obtidos anteriormente por Pallone e colaboradores (2003).

Para isso, a suspensão de Al_2O_3 -NbC armazenada no béquer, foi agitada por 15 minutos em um agitador magnético e transferida para um frasco que continha 0,5% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), usado como defloculante. A relação bola:material foi de 5:1 e a desaglomeração foi realizada por 12 horas.

Já a desaglomeração da alumina comercial foi feita em meio alcoólico com 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA) e uma relação de bolas/material de 4:1, permanecendo no moinho por 1 hora.

Ao final da desaglomeração das duas suspensões, as mesmas foram misturadas e colocadas no moinho de bolas por mais 22 horas. Após este tempo, foi adicionado na suspensão 100 ppm de

Cloreto de Magnésio hexahidratado, para melhorar a sinterabilidade e 0,5% ácido oleico para melhorar a fluidez do pó e mantida no moimho por mais 2 horas.

4.6 Secagem dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$

O pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%vol.NbC}$ foi seco em capela de exaustão de gases, visando a eliminado do álcool, com agitação intermitente para obter um pó solto e sem aglomerados. Em seguida, o pó foi passado em malha de 80 mesh.

4.7 Conformação dos nanocompósitos.

Uma parte do pó obtido de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%vol.NbC}$ foi conformada em molde cilíndrico de 10 mm de diâmetro usando prensagem uniaxial à 50 MPa seguida de prensagem isostática à 200 MPa. Foi utilizada uma quantidade de pó necessária para produzir nanocompósitos de 4 mm de espessura. Antes da prensagem uniaxial, o pó foi deixado em atmosfera alcoólica por 12 horas, para melhorar a sua fluidez. Para isso, o béquer com o pó foi colocado dentro de um béquer maior, que continha um pouco de álcool etílico PA, e o conjunto foi vedado.

4.8 Sinterização dos nanocompósitos

As sinterizações dos nanocompósitos foram realizadas por três métodos distintos: sinterização em forno convencional com atmosfera de argônio, sinterização por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering*, os quais estão descritos a seguir.

4.8.1 Sinterização convencional em atmosfera de argônio

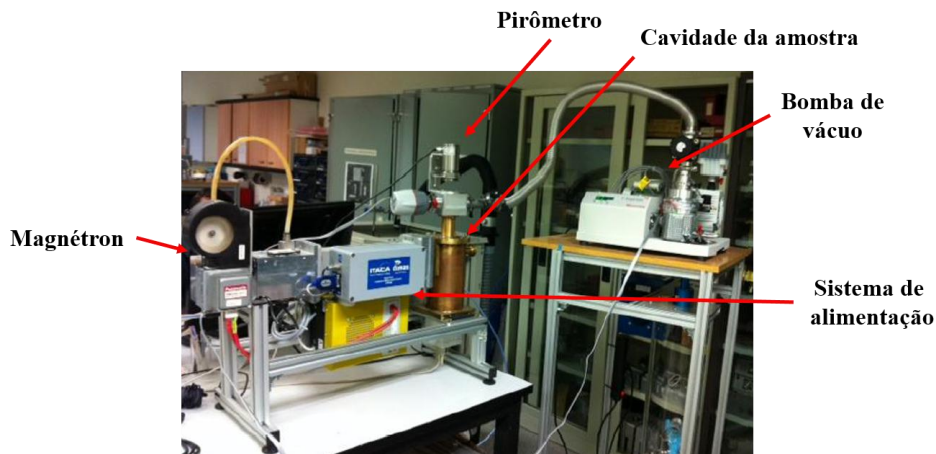
Para a realização da sinterização convencional os nanocompósitos conformados foram calcinados usando mufla EDG 3PS, modelo 7000 à 400 °C/1h e taxa de aquecimento de 1°C/min, para eliminar os materiais orgânicos adicionados durante as etapas de moagem e mistura. Após, foram sinterizados em forno da marca Thermal Technology Inc – Astro Division, com elemento resistivo de carbeto de silício, em atmosfera de argônio. As sinterizações foram realizadas em duas temperaturas: 1550 °C e 1600 °C com patamar de 2 horas, usando taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram sinterizados 10 nanocompósitos para cada temperatura.

4.8.2 Sinterização por micro-ondas

Para a sinterização em micro-ondas dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC previamente conformados, utilizou-se temperatura de 1400 e 1500 °C durante 10 minutos com 400 e 600 W de potência e taxa de aquecimento de 100 °C/min.

O equipamento utilizado foi projetado e fabricado pelo *Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas – ITACA*, da *Universitat Politècnica de València – Valencia*, Espanha. A Figura 19 apresenta o equipamento, que possui duas cavidades circulares, nas quais uma se introduz o tubo de quartzo que contém o corpo de prova e a outra permite adaptar um pirômetro para medir a temperatura. As dimensões da cavidade que recebe a amostra são adaptadas para que os materiais absorvam as micro-ondas ainda na temperatura ambiente e comecem a se aquecer (com exceção dos materiais transparentes, que não se aquecem em temperaturas ambientes, por mais que as cavidades sejam adaptadas). Além disso, o equipamento foi desenhado para trabalhar a uma frequência de 2,45 GHz e também permite estimar a quantidade de micro-ondas que o material está absorvendo durante o processo de sinterização, por meio de dados de potência emitida e refletida.

Figura 19 - Equipamento de micro-ondas com cavidade circular e bomba de vácuo.



Fonte: própria autora.

4.8.3 Sinterização por *Spark Plasma Sintering*

Parte do pó de Al_2O_3 -5%vol.NbC foi sinterizada por SPS, usando um molde de grafite de 20 mm de diâmetro, com quantidade de pó necessária para produzir nanocompósitos de 3-4 mm de espessura. As temperaturas de sinterização usadas foram: 1450, 1500, 1550 e 1600 °C por 5 minutos usando taxa de aquecimento de 100 °C/min e pressão de 80 MPa. Os ciclos de sinterização foram realizados sob condições de vácuo. Foram sinterizados 4 nanocompósitos para cada temperatura.

As sinterizações por SPS foram realizadas em um equipamento HP D25/1 (FCT Systeme GmbH) pertencente ao Centro de

Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) da Universidade de Oviedo, Principado de Astúrias – Espanha.

4.9 Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos sinterizados pelos diferentes métodos foram caracterizados quanto às propriedades físicas, mecânicas, microestruturais e resistência ao desgaste. No entanto, as análises de módulo de Young, tenacidade à fratura e resistência à flexão foram realizadas somente nos nanocompósitos sinterizados por SPS. Isso ocorreu devido aos resultados de densidade aparente obtidos nos nanocompósitos sinterizados em forno convencional e por micro-ondas. A seguir serão descritos os ensaios realizados.

4.9.1 Densidade Aparente

Os nanocompósitos sinterizados foram caracterizados quanto à densidade aparente pelo método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM C373-88. Assim, os nanocompósitos foram secos em estufa por 10 horas a 150 °C e resfriados em um dessecador, para obtenção do peso seco. Em seguida os nanocompósitos foram imersos em água destilada por 24 horas, e então pesados para serem obtidos os pesos úmidos e imersos. Foram realizadas cinco medidas em cada nanocompósitos.

A Densidade aparente foi calculada usando a equação:

$$DA = \left(\frac{Ms}{Mu - Mi} \right) \rho_a \quad (6)$$

na qual Ms é a massa do nanocompósito seco, Mu é a massa do nanocompósito úmido, Mi é a massa do nanocompósito imerso em água destilada, e ρ_a é a densidade de água a temperatura ambiente (ASTM C373-88, 2006).

Todas as medidas foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,00001g. Além disso, os resultados da densidade aparente são dados em termos de porcentagem da densidade teórica referente à composição Al_2O_3 -5%vol.NbC, igual a 4,17g/cm³.

4.9.2 Dureza e Módulo de Young

Para as análises de dureza, módulo de Young e tenacidade à fratura, as superfícies dos nanocompósitos foram preparadas para que nenhum tipo de imperfeição superficial interferisse nos resultados. Para isso os nanocompósitos foram embutidos a quente em resina epóxi em embutidora Struers (CitoPress-1) e, então, foram lixados e polidos em polidora automática Struers (LaboPol-5). O lixamento foi realizado com panos de diamante de 70, 45, 20, 10 μm e o polimento foi feito com suspensões de diamante de 6, 3 e 1 μm .

As análises de dureza e módulo de Young foram realizadas em um nanoindentador (Modelo G200, MTS Company, EUA). Os

ensaios foram realizados sob o controle de profundidade máxima, 1200 nm, usando uma ponta de diamante Berkovich previamente calibrado da função de sílica fundida. A rigidez de contato foi determinada pelo método de medição de Rigidez Contínua para calcular os perfis de dureza e módulo de elasticidade (OLIVER; PHARR, 1992). Foram realizadas 25 indentações em cada nanocompósito com amplitude de 2 nm e 45 Hz de frequência. Considerando-se a densidade obtida dos mesmos, foi utilizado o coeficiente de Poisson de 0,18 para todos os cálculos.

4.9.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) foi medida a partir das medidas do comprimento das trincas, usando as eq. (7) e (8) proposta por Niihara, Morena e Hasselman (1982).

$$K_{IC} = 0,0298 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,38} \quad (7)$$

$$H = \frac{1,8P}{a^2} \quad (8)$$

na qual, K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), H é a medida de dureza Vickers (MPa), E é o módulo de Young (MPa), a é o compri-

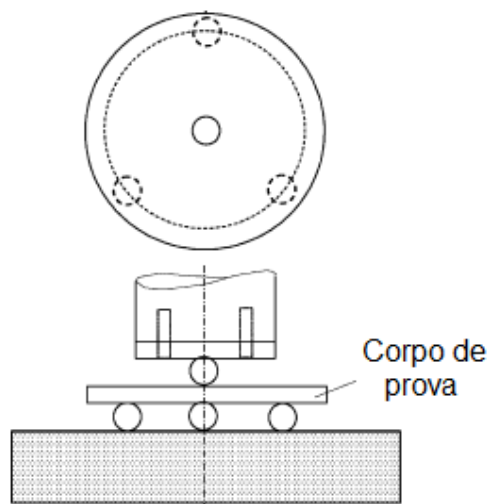
mento médio (μm) da diagonal da indentação Vickers, c é o comprimento médio (μm) das trincas obtidos a partir da ponta da indentação Vickers e P é a carga utilizada (MPa).

As trincas foram feitas em durômetro da marca Centaur, modelo HD9-45, utilizando indentador Vickers e aplicando cargas de 20 Kg por 10 segundos. Foram realizadas 10 indentações em cada nanocompósito. O comprimento das trincas foi medido em microscópio óptico Nikon, modelo Eclipse LV 100.

4.9.4 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão é o ensaio mais utilizado na avaliação da resistência mecânica em materiais cerâmicos. Neste trabalho, foram realizadas medidas de resistência à flexão biaxial em três pontos (ASTM F394-78), usando as equações de Kirstein e Wolley (1967) e Vitman e Pukh (1963). No procedimento utilizado, o nanocompósito foi suportado por três esferas e carregado centralmente por uma esfera, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema do ensaio de resistência à flexão biaxial em três pontos.



Fonte: adaptada de FETT et al., 2007.

Para a realização dos ensaios, as superfícies dos nanocompósitos foram lixadas e polidas conforme apresentado na seção 4.9.2, a fim de evitar qualquer defeito superficial que pudesse comprometer a confiabilidade do ensaio. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente em uma máquina de ensaio universal (Instron 856, MA, EUA), com uma velocidade de deslocamento do travessão de 0,002 mm/s.

4.9.5 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC, incluindo medida do tamanho de grãos e a dispersão das partículas de NbC na matriz de Al_2O_3 , foi realizada na superfície de fratura dos nanocompósitos. A caracterização foi feita por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) em microscópio Zeiss Ultra55, com 3kV.

4.9.6 Ensaio de desgaste esfera no disco

Para a realização dos ensaios de desgaste esfera no disco, os nanocompósitos foram lixados e polidos, conforme descrito no item 4.9.2, visando padronizar a superfície de contato e eliminar qualquer interferência de imperfeições que pudesse influenciar nos resultados obtidos, além de criar uma maior área de contato real.

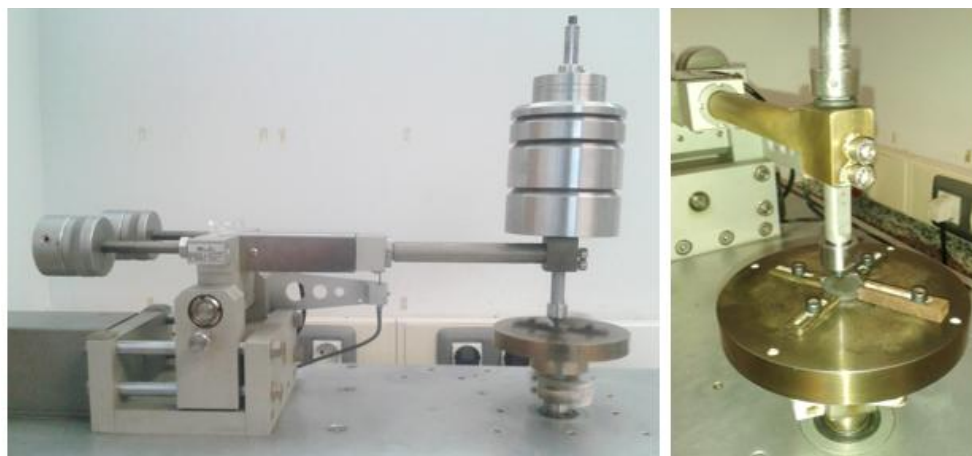
Após o polimento, os nanocompósitos foram limpos em banho sônico com álcool etílico, secos em ar quente e pesados em balança analítica com precisão de 0,00001g.

Para garantir que a cada ensaio os nanocompósitos apresentassem superfície similar, a rugosidade superficial foi medida com o auxílio de um perfilômetro (Perthometer M2 – Mahr). Foram obtidos valores iguais a 0,5 μm , para os nanocompósitos sinterizados convencionalmente, e valores iguais a 0,1 μm para as sinterizadas por SPS. Não foi possível alcançar a mesma rugosidade devido

à diferença nos valores de densificação, obtidos nos distintos métodos de sinterização. No entanto, ambos os valores estão dentro do especificado pela norma ASTM G99-03, a qual recomenda uma rugosidade superficial igual ou inferior a $0,8 \mu\text{m}$.

Os ensaios de desgaste foram realizados em um tribômetro (Microtest MT2/60/SCM/T) com configuração esfera no disco, apresentado na Figura 21. Esse equipamento trabalha com movimento rotacional entre dois corpos, sendo um a esfera e o outro o disco. A esfera é presa ao braço por um suporte chamado porta-esfera enquanto o disco realiza movimento giratório preso por garras. As cargas são do tipo “peso morto” e são colocadas acima do braço. O software instalado no computador do equipamento é responsável pela conversão do deslizamento em coeficientes de atrito. A partir deste software também se pode programar todas as variáveis do ensaio, como distância e velocidade de deslizamento, diâmetro da trilha de desgaste, temperatura e carga.

Figura 21 - Tribômetro com configuração esfera no disco.



Fonte: própria autora.

Foram realizados três ensaios de deslizamento seco (sem lubrificação) para cada nanocompósito, com velocidade de deslocamento de 0,1 m/s, distância percorrida de 2000 m, trilha de desgaste com 3 mm de raio e condições controladas de temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $60 \pm 2\%$.

Como contra-material foram utilizadas esferas de WC-6%Co e de Al_2O_3 , ambas com 5 mm de diâmetro e produzidas pela FRI-TSCH. A esfera de WC-6%Co foi escolhida devido à alta resistência ao desgaste que apresenta. A esfera de Al_2O_3 foi selecionada com base nas indicações da norma ASTM G99-03 em relação às condições do ensaio e características, como dureza, do nanocompósito a ser ensaiado. Nos ensaios que utilizaram esferas de WC-6%Co co-

mo contra-material, foram aplicadas cargas de 30 e 60 N. Nos ensaios com esferas de Al_2O_3 foram aplicadas cargas de 15 e 30 N.

As análises da resistência ao desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC foi realizada considerando os valores de coeficientes de fricção e as taxas de desgaste de cada nanocompósito analisado. A taxa de desgaste foi calculada usando a eq. (9) (CHEN et al., 2016; ESPINOZA-FERNÁNDEZ et al., 2013):

$$W = \frac{V}{L \cdot P} \quad (9)$$

na qual V é o volume perdido em mm^3 , determinado pela perda de massa do nanocompósito dividido pela sua densidade, L é a distância percorrida em m e P é a carga aplicada em N. A perda de massa foi obtida pelo cálculo de diferença de massa antes e depois dos testes (ASTM G99-03).

Além disso, após a realização dos ensaios, as trilhas de desgaste de todos os nanocompósitos também foram analisadas por MEV (Zeiss Ultra55), usando 3kV. Essa análise foi realizada visando avaliar os mecanismos envolvidos em cada condição de desgaste.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor compreensão e comparação, os resultados apresentados neste trabalho estão divididos em seções. Na primeira seção serão apresentados os resultados das caracterizações dos pós precursores obtidos por MAE. Em seguida, serão apresentados os resultados das caracterizações dos nanocompósitos sinterizados em forno convencional.

Após estas seções, serão apresentados os resultados das sinterizações realizadas por micro-ondas, seguidas das caracterizações físicas, mecânicas e microestruturais dos nanocompósitos obtidos por SPS. Por fim, estão as caracterizações quanto a resistência ao desgaste, usando esfera no disco, dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente e por SPS.

5.1 Caracterização dos pós precursores

A pesquisa desenvolvida por Trombini em 2002 mostra que na reação de obtenção de alumina/carbeto de nióbio pela reação de Nb_2O_5 com Al e C, a temperatura adiabática é 2950°C. Estudos mostram que essa temperatura adiabática da reação pode ser diminuída com a utilização de um pó diluente. Consequentemente isso minimiza a formação de agregados (TOMASI; PALLONE; BOTTA FILHO, 1999; PALLONE et al., 2003). No entanto, existe um limite máximo de diluente para que as reações continuem ocorrendo de modo au-

tossustentado. Se este limite for extrapolado, as reações passam a se desenvolver de modo gradativo e normalmente a completa conversão dos reagentes em produtos não é alcançada (PALLONE; TROMBINI; BOTTA FILHO, 2000; PALLONE et al., 2003). Neste contexto, Trombini (2002), mostra que para a reação utilizada neste trabalho, o limite de alumina usada como diluente é de 0,8 mol, diminuindo a temperatura adiabática para 2600 °C. Por isso, o presente trabalho utilizou a mesma quantidade de alumina, como diluente, durante a MAE, conforme eq. (2).

No entanto, mesmo com a utilização de diluente, às altas temperaturas atingidas durante a ocorrência das reações do tipo autossustentadas propiciam a formação de agregados. Estes são difíceis de serem desfeitos na etapa de processamento do pó, sendo necessário continuar a moagem após a ocorrência da reação, para a cominuição destes agregados (TOMASI; PALLONE; BOTTA FILHO, 1999; PALLONE et al., 2003). Assim, após a obtenção dos pós, a moagem foi continuada por mais duas horas, o que possibilitou alcançar pequenos tamanhos de cristalitos.

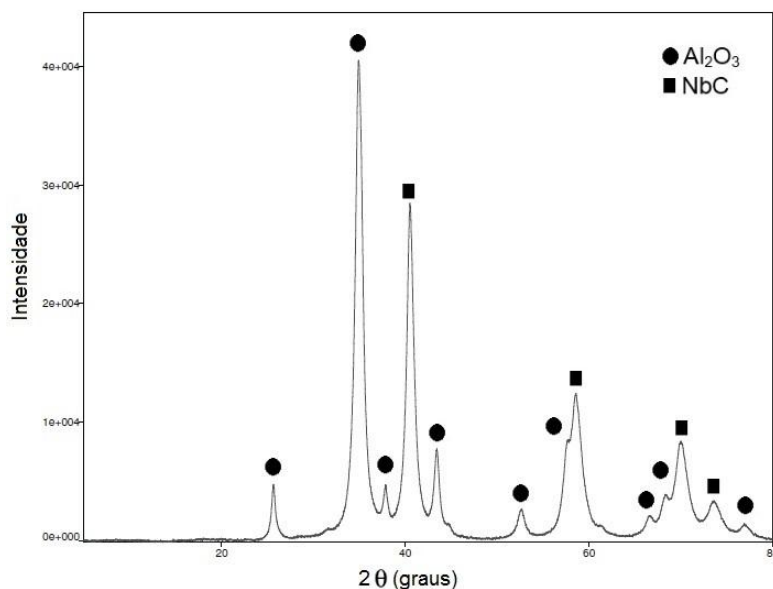
A Figura 22 apresenta o difratograma de raios X do pó resultante da MAE, onde é possível observar somente picos dos produtos da reação Al_2O_3 e NbC , não havendo picos referentes os reagentes alumínio (Al), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e carbono (C). Isso demonstra que a reação foi completa e que ocorreu de modo similar às reações

do tipo SHS (MICHALSKI; CYMERMAN, 2015; PALLONE et al., 2003; PALLONE et al., 2007).

Utilizando-se o mesmo difratograma e o refinamento por Rietveld, conforme apresentado na seção 4.2.1, também foi calculada a porcentagem de cada fase presente. Tal análise indicou que o pó precursor era composto por 55,9% de Al_2O_3 e 44,1% de NbC. Estes valores são próximos aos teóricos calculados a partir da reação estequiométrica 2, na qual seriam obtidos 54,9% de Al_2O_3 e 45,1% de NbC. A partir dos valores da porcentagem obtida de cada fase foi possível realizar a correção percentual de volume de 5% em volume de inclusões de NbC na matriz de Al_2O_3 , conforme descrito na seção 4.5.

Além disso, também foi calculado o tamanho de cristalito pelo alargamento dos picos de DRX mais intensos de cada fase, de acordo com a eq. (5), obtendo tamanho de cristalito igual a 9,1 e 9,7 nm, para Al_2O_3 e NbC, respectivamente.

Figura 22 - Difratoograma de raios x do produto da reação da MAE.

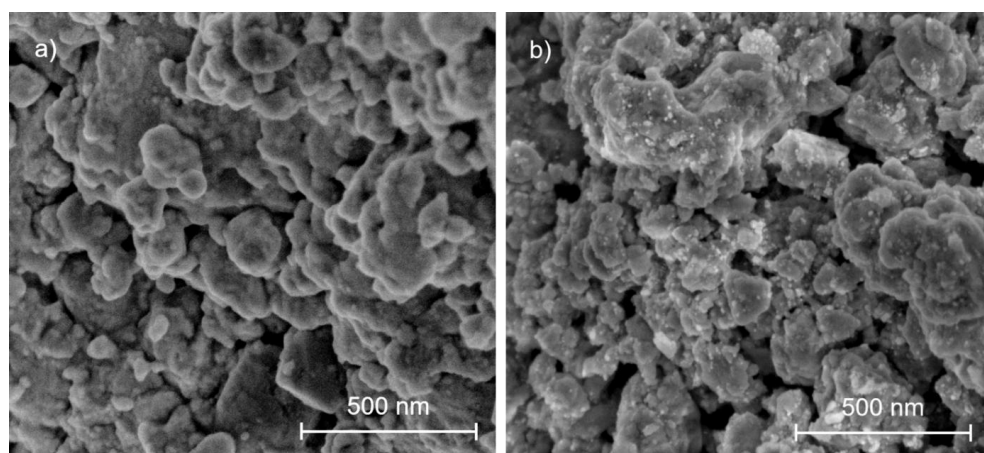


Embora tenha sido continuada para quebrar dos agregados, a moagem no moinho de alta energia leva à formação de aglomerados densos, devido à fratura ou compactação das partículas finas do pó, causadas pelo impacto da alta energia das bolas (TOMASI et al. 1998). Esse efeito pode ser observado na micrografia obtida por MEV, apresentada na Figura 23 (a).

Para amenizar o problema, o pó precursor obtido no moinho tipo SPEX precisou passar por um processo de desaglomeração em meio alcoólico, em moinho planetário. Na micrografia apresentada na Figura 23 (b) é possível observar que a quantidade de aglomerados diminuiu, após a realização da desaglomeração. No entanto,

alguns aglomerados ainda podem ser notados. Além disso, na mesma figura também pode-se identificar mais facilmente as partículas de NbC (pontos mais claros) dispersas homogeneamente nas partículas de Al_2O_3 .

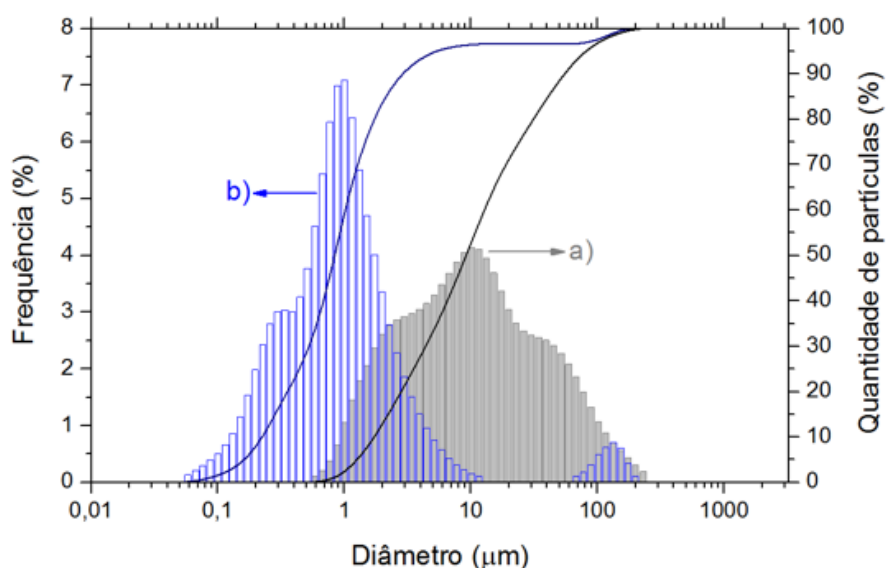
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV dos pós obtidos por MAE, (a) antes e (b) após a desaglomeração em moinho planetário.



Visando confirmar o tamanho médio dos agregados, o pó precursor obtido por MAE também foi caracterizado quanto a medida da distribuição do tamanho médio de aglomerados. A Figura 24 apresenta o resultado desta análise antes e após o procedimento de desaglomeração em moinho planetário. Observa-se que houve um deslocamento da curva para a esquerda após a desaglomeração, na qual o tamanho médio das partículas foi de 10 μm antes da desaglomeração (curva a) para aproximadamente 1 μm , após o procedi-

mento (curva b). Esses resultados indicaram que, mesmo com a desaglomeração, as partículas ainda estavam aglomeradas, confirmando o observado na Figura 24 (b). Para diminuir o tamanho desses aglomerados, foi necessário realizar uma desaglomeração em moinho de bolas antes do processo de correção percentual do volume do pó, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5.

Figura 24 - Distribuição do tamanho médio de aglomerados dos pós obtidos pela moagem de alta energia (a) antes e (b) após a desaglomeração em moinho planetário.



Após os procedimentos de desaglomeração realizados no pó nanométrico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, o mesmo foi misturado, usando mistura

de suspensões, com alumina comercial na proporção de 5% volume de NbC, como descrito na seção 4.5.

Após mistura, secagem e peneiramento do pó de Al_2O_3 -5%vol.NbC, os nanocompósitos foram conformados e sinterizados convencionalmente, por micro-ondas e por SPS, conforme apresentado na seção 4.8. Os resultados das caracterizações dos nanocompósitos obtidos serão apresentados nas próximas seções deste trabalho, iniciando-se pela caracterização dos nanocompósitos sinterizados em forno convencional.

5.2 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente

A Tabela 2 apresenta os valores de densidade aparente, em porcentagem da densidade teórica, e dureza dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente em atmosfera de argônio a 1550 e 1600 °C/2h, usando taxa de aquecimento de 10°C/min. Observa-se que os nanocompósitos sinterizados à 1600 °C/2h apresentaram uma densidade um pouco maior do que os sinterizados à 1500 °C/2h. Entretanto, os valores, em ambas as temperaturas, não foram suficientes para a obtenção de uma alta densificação dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC. De um modo geral, qualquer adição de inclusões diminui a sinterabilidade, quando comparada a matriz de alumina sem inclusão. Isso acontece devido às interações físicas

das inclusões com as partículas da matriz (CHEN; CHEN, 1996 e 1997).

Hernandes (2007) obteve nanocompósito de Al_2O_3 -5%vol.NbC com densidade de 94% DT, sinterizados sem pressão a 1550 °C/2h usando taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esse valor de densidade é similar ao obtido no presente trabalho usando temperatura de 1600 °C/2h. Observando-se as duas temperaturas de sinterizações utilizadas neste trabalho, o aumento de 50 °C na temperatura de sinterização resultou em um ganho de aproximadamente 1% no valor de densidade do nanocompósito. Assim, não acredita-se que elevar a temperatura de sinterização acima de 1600 °C resulte em valores de densidade próximos aos teóricos, pois mesmo que o aumento da temperatura tenha gerado um ganho de densidade, esse não seria suficiente para atingir alta densificação. Neste trabalho, não foi possível realizar sinterizações com temperaturas superiores à 1600 °C devido à limitação no forno utilizado.

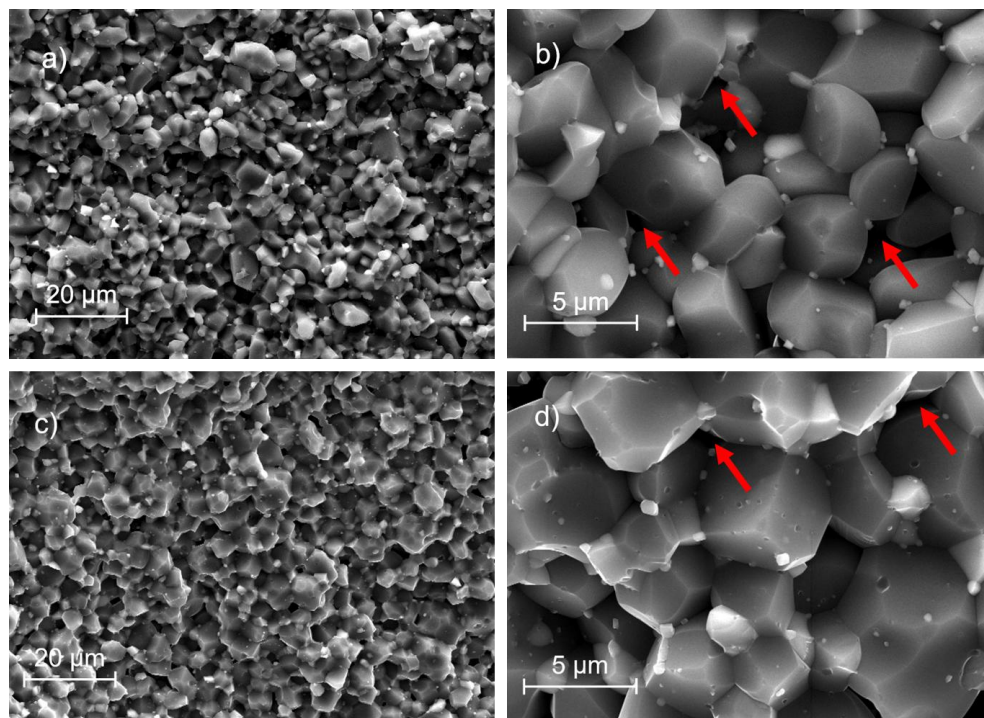
Tabela 2 - Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica e dureza dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente em diferentes temperaturas.

Propriedades	Temperatura de sinterização (°C/2h)	
	1550	1600
Densidade Aparente (%DT)	92,2 ± 0,1	93,6 ± 0,1
Dureza (GPa)	21,3 ± 0,9	23,4 ± 1,8

Em relação aos valores de dureza, observados na Tabela 2, considerando-se os desvios obtidos, pode-se notar que o aumento de temperatura não causou melhoria significativa nesta propriedade mecânica. A melhoria das propriedades mecânicas dos materiais, como a dureza, está diretamente relacionada a sua microestrutura, pois a porosidade exerce grande influência negativa.

A Figura 25 apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente. As micrografias (a) e (b) correspondem à sinterização realizada a 1550 °C/2h, enquanto as micrografias (c) e (d) são referentes à sinterização a 1600 °C/2h. As setas vermelhas vistas nas micrografias (b) e (d) indicam a presença de poros na microestrutura, evidenciando a baixa densificação obtida. Além disso, pode-se verificar que, em comparação com o pó de partida, houve crescimento do tamanho de grãos da matriz nas duas temperaturas utilizadas, uma vez que estes apresentam dimensões de 5 a 7 μm , aproximadamente. No caso desta pesquisa, o crescimento de grãos evidencia que as inclusões nanométricas de NbC não foram efetivas na inibição do crescimento de grãos da matriz de Al_2O_3 , assim como foi observado por Hernandez (2007).

Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente, sendo (a) e (b) à $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (c) e (d) à $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$.



Também é possível observar nas micrografias da Figura 25 uma distribuição homogênea das inclusões nanométricas do NbC (pontos mais claros) na matriz de Al_2O_3 , sendo que tais inclusões se encontram nos contornos e no interior dos grãos. Isso comprova que os procedimentos adotados para a mistura de suspensão foram eficientes na dispersão das nanopartículas

Devido à baixa densificação, os nanocompósitos sinterizados em forno convencional não foram caracterizados quanto às demais propriedades mecânicas. Acredita-se que esses nanocompósitos necessitam ser sinterizados com simultânea aplicação de pressão, para eliminação dos poros.

De um modo geral, o efeito da aplicação de pressão acelera a densificação. Assim, mesmo utilizando temperaturas e tempos de permanência mais baixos, é possível alcançar alta densidade. Tal teoria será comprovada a partir dos resultados obtidos para os nanocompósitos sinterizados por SPS.

5.3 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados por micro-ondas

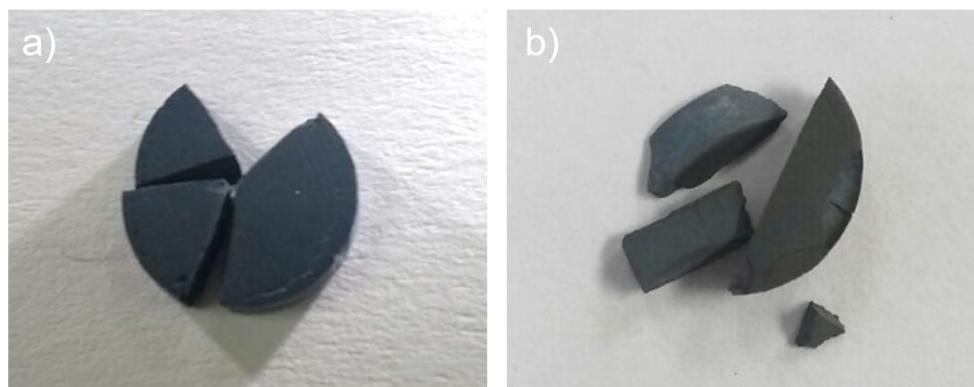
Um dos objetivos desta pesquisa foi estudar, pela primeira vez, a sinterização do pó nanométrico de Al_2O_3 -5%vol.NbC por micro-ondas. A Figura 26 apresenta imagens dos nanocompósitos sinterizados por esse método, usando as temperaturas de 1400°C e 1500 °C com 400 e 600 W de potência.

Foram realizadas 4 tentativas de sinterização para cada condição estudada e, em todas as tentativas, observou-se que o material começava a absorver as micro-ondas ainda em temperatura ambiente e se aquecia, continuando a absorver as micro-ondas até em altas temperaturas. Isso caracterizou que, em termos de interação com as micro-ondas, o nanocompósito Al_2O_3 -5%vol.NbC é clas-

sificado como um material de absorção. Além disso, a absorção das micro-ondas indicava que não seria necessário utilizar susceptores, uma vez que esse auxílio só é usado quando o material não absorve as micro-ondas em temperatura ambiente.

No entanto, apesar de absorver as micro-ondas e aquecer, o material não alcançava alta densificação, resultando em nanocompósitos quebradiços, esponjosos e com densidade aparente entre 80 a 90 % da densidade teórica. Esses valores de densidade foram ainda menores que os obtidos nos nanocompósitos sinterizados em forno convencional. Devido à baixa densificação, os nanocompósitos submetidos a sinterização por micro-ondas não foram analisados quanto às suas propriedades mecânicas, microestruturais e de resistência ao desgaste.

Figura 26 – Nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizadas por micro-ondas à (a) 1400 °C e (b) 1500 °C.



Uma possível explicação para a baixa densificação é a presença das ligações covalentes presentes nos carbetos, que são formados a partir do carbono combinado com um metal (NbC). Essas ligações dificultam a sinterização por micro-ondas, uma vez que são muito fortes e impedem o movimento e rotação das cargas, necessários para que o processo ocorra (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007a). Nestes casos, temperaturas relativamente altas são necessárias para se alcançar a densificação (SACK; LEE; ASK, 1990; GOUVEIA; SOUTO; KIMINAMI, 2013).

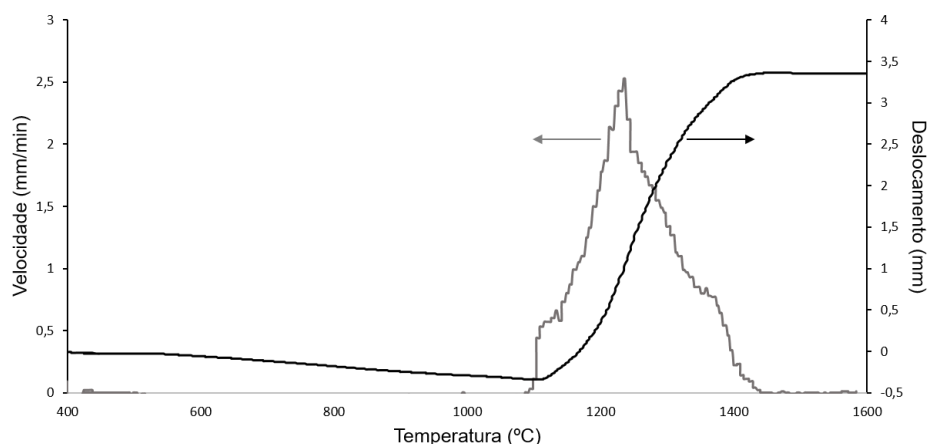
Neste contexto, acredita-se que os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC poderiam ser sinterizado por micro-ondas com temperaturas superiores a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, mas ainda não seria obtida uma alta densificação e consequente melhoria das propriedades finais do nanocompósito. Neste trabalho, não foram realizadas sinterizações em temperaturas superiores às utilizadas, devido às limitações do equipamento e do pirômetro empregados.

Uma alternativa para sinterizar compósitos de matriz cerâmica com carbetos, é o método de SPS, que combina alta pressão, alta temperatura e rápidas taxas de aquecimentos. As altas taxas de densificação de nanocompósitos de Al_2O_3 -SiC (CHAE et al., 2006; TROMBINI et al., 2008) e Al_2O_3 -TiC (KUMAR et al., 2016), por exemplo, utilizando esse método de sinterização comprovam a sua eficiência.

5.4 Caracterização dos nanocompósitos sinterizados por SPS

Para definir as melhores temperaturas de sinterização do pó nanométrico Al_2O_3 -5%vol.NbC usando o processo SPS, realizou-se um teste inicial até a temperatura de 1600 °C. A Figura 27 apresenta a velocidade e o deslocamento do pistão em função da temperatura durante a sinterização. Neste ciclo, a pressão máxima de 80 MPa foi aplicada entre 1100 e 1400 °C, produzindo a compactação do pó. Após atingir esse valor, a pressão foi mantida até a temperatura final. Depois do primeiro deslocamento do pistão, pode-se verificar que o processo de sinterização começa a 1440 °C e que o material está completamente denso a aproximadamente 1450 °C.

Figura 27 - Velocidade e deslocamento do pistão durante a sinterização dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC por SPS até 1600 °C.

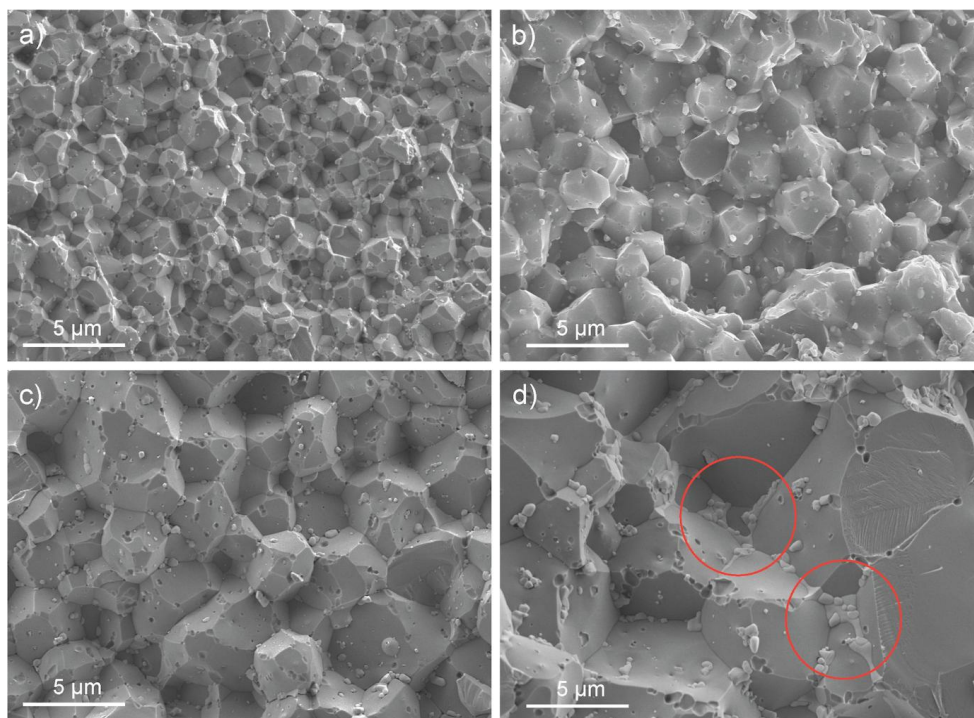


Considerando-se estes resultados, quatro temperaturas foram escolhidas para a sinterização dos nanocompósitos por SPS: 1450, 1500, 1550 e 1600 °C. Foram utilizadas temperaturas superiores à de completa densificação do nanocompósito, visando verificar o efeito do aumento da temperatura sobre o crescimento de grãos e consequentemente sobre as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos. Utilizou-se patamar de sinterização de 5 minutos, taxa de aquecimento de 100 °C/min e pressão de 80 MPa, sendo que as mesmas condições foram mantidas para todas as temperaturas.

As Figuras 28 (a), (b), (c) e (d), apresentam, respectivamente as micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos sinterizados por SPS nas temperaturas 1450, 1500, 1550 e 1600 °C por 5 minutos, usando taxa de aquecimento de 100 °C/min e pressão de 80 MPa. Assim como na sinterização convencional, nota-se que as inclusões nanométricas de NbC (pontos claros) estão homogeneamente dispersas na matriz de Al₂O₃, distribuídas dentro e nos contornos dos grãos (posição intra/intergranular respectivamente). Observa-se também o aumento do tamanho de grãos da matriz de alumina em função do aumento da temperatura de sinterização. O nanocompósito obtido com a temperatura de sinterização mais baixa (Figura 28 (a)) foi o que apresentou um menor tamanho de grãos. Com a elevação da temperatura, ocorreu um gradativo crescimento dos grãos do nanocompósito. Esse crescimento indesejado eviden-

cia a baixa efetividade das inclusões nanométricas de NbC no controle do crescimento de grãos da matriz de Al_2O_3 .

Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS: (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C.



Além disso, na Figura 28 (d), na micrografia do nanocompósito sinterizado à 1600 °C, pode-se notar regiões com nanopartículas de NbC fundidas nos contornos dos grãos, destacadas pelos círculos. Essa identificação foi confirmada usando análise de EDS. Isso

pode indicar que durante a sinterização por SPS, ocorreram pontos de temperatura muito altos, acima do ponto de fusão do NbC, mesmo a temperatura final sendo apenas 1600 °C. Esse resultado pode ser explicado porque uma fusão local é proveniente de uma faísca formada no espaço entre o contorno (ainda não fundido) e a superfície da partícula (MARDER et al., 2014 e ZHANG et al., 2014). No estágio inicial da sinterização por SPS é criado um campo elétrico nos espaços entre as partículas do pó, e plasmas de alta temperatura são formados sob a ação de pulsos de corrente. Isso gera uma descarga entre as partículas adjacentes e leva a uma alta temperatura na superfície das nanopartículas de NbC. Se essa temperatura local for alta o suficiente, ocorre a fusão localizada das partículas do NbC. Em seguida, com a rápida diminuição da temperatura desta área, forma-se uma microestrutura parcialmente fundida entre as duas partículas. Além da fusão, a alta temperatura provocada pela formação do plasma, pode causar a evaporação de algumas partículas, o que explica a existência de algumas outras pequenas frações fundidas observadas na microestrutura (MARDER et al., 2014 e ZHANG et al., 2014).

Entretanto, é importante ressaltar que a sinterização por SPS é um excelente método para a obtenção de nanocompósitos altamente densos utilizando menores tempos e temperaturas. As microestruturas observadas na Figura 28 estão isentas de poros, ao

contrário das imagens dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente e apresentadas na Figura 25.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de densidade aparente em porcentagem da densidade teórica, e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a 1450, 1500, 1550 e 1600 °C por 5 minutos, usando taxa de aquecimento de 100 °C/min e pressão de 80 MPa. Nota-se primeiramente que os nanocompósitos obtidos por SPS apresentaram maiores valores de densidade e dureza, quando comparados aos sinterizadas convencionalmente.

Um importante resultado é a dureza obtida para os nanocompósitos sinterizados por SPS a menor temperatura (1450 °C/5min), a qual é 8% maior que a alcançada pelo sinterizado convencionalmente a maior temperatura (1600 °C/2h). As melhorias podem ser explicadas por diversos fatores: aplicação de pressão, rápidas taxas de aquecimento, curtos tempos de permanência e uma microestrutura densa e homogênea, como já visto anteriormente. Tais vantagens resultam nas fortes ligações cerâmicas entre as interfaces das partículas, que aumentam as propriedades finais do material. Além disso, menores temperaturas e tempos de sinterização resultam em uma significativa economia de tempo e energia, otimizando o processo (KUMAR et al., 2016; TROMBINI et al., 2007).

Tabela 3 - Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica e valores de propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS em diferentes temperaturas.

Propriedades	Temperatura de sinterização (°C/5min)			
	1450	1500	1550	1600
Densidade Aparente (%DT)	99,8 ± 0,1	99,8 ± 0,1	99,7 ± 0,1	99,5 ± 0,1
Dureza (GPa)	25,4 ± 1,6	25,2 ± 1,0	25,1 ± 1,0	24,4 ± 1,1
Módulo de Young (GPa)	462 ± 11,0	454 ± 5,0	466 ± 4,0	444 ± 14,0
Tenacidade ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2	3,0 ± 0,1	3,5 ± 0,6
Resistência à flexão (MPa)	318,0	532,0	460,0	430,0

Nota: os valores de resistência à flexão não possuem desvio pois foi realizado um ensaio para cada temperatura de sinterização.

Em geral, todos os nanocompósitos apresentaram boa combinação de propriedades mecânicas, independente da temperatura de sinterização. Do mesmo modo, considerando-se os desvios, todos apresentaram propriedades similares, com exceção da resistência à flexão, na qual o maior valor foi para os nanocompósito sinterizado a 1500 °C. A resistência à flexão de diversos materiais reportadas na literatura estão na faixa de 300-350 MPa, sugerindo que o

tipo de carbetos incluído não influencia significativamente a resistência mecânica do material composto. A resistência depende basicamente da presença de defeitos na microestrutura, como poros, aglomerados e fissuras produzidos pelas diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica da matriz e do reforço (KUMAR et al., 2016; ACCHAR et al., 2000; ACCHAR e SEGADÃES, 2009; SANTOS et al., 2008; PALLONE et al., 2003; ACCHAR, ZOLLFRANK e GREIL, 2006).

5.5 Caracterização do desgaste

Os ensaios de desgaste esfera no disco foram realizados nos nanocompósitos sinterizados convencionalmente e por SPS conforme descrito na seção 4.9.6. Os resultados dos ensaios de desgaste utilizando esferas de WC-6%Co com cargas de 30 e 60 N são apresentados na seção 5.5.1. Na seção 5.5.2 são apresentados os resultados dos ensaios usando esfera de Al₂O₃ com cargas de 15 e 30 N. A influência dos diferentes métodos de sinterização e das diferentes condições de ensaio sobre o coeficiente de fricção, taxa e padrões de desgaste são apresentados em ambas as seções.

5.5.1 Caracterização do desgaste utilizando esferas de WC-6%Co e cargas de 30 e 60 N

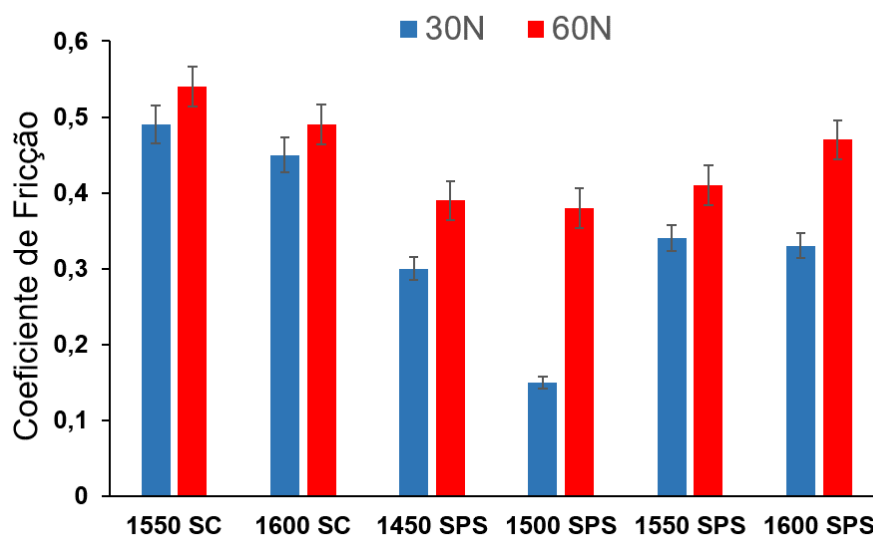
5.5.1.1 Coeficiente de fricção

O coeficiente de fricção é a razão entre a força de atrito e a força normal imposta, sendo que a mudança nos coeficientes ao longo do tempo, normalmente apresenta duas regiões diferentes: o estado não estacionário e o estado estacionário (FERVEL; NORMAND; CODDET, 1999). A força de fricção foi medida durante todo o ensaio usando uma célula de carga com um transdutor piezoelétrico no braço de carga.

A Figura 29 apresenta a média dos coeficientes de fricção para os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS e ensaiados com as esferas de WC-6%Co e cargas de 30 e 60 N. Pode-se observar que os nanocompósitos sinterizados por SPS apresentaram menores coeficientes de fricção do que os nanocompósitos sinterizados convencionalmente, para ambas as cargas aplicadas. Esse fator é explicado pelos valores de densidade aparente em relação à densidade teórica e dureza, duas propriedades importantes para a caracterização ao desgaste e que foram apresentados nas Tabelas 2 e 3. Quanto mais denso e duro for o material, maior é a sua resistência ao desgaste porque ele oferece maior resistência à fricção e ao arrancamento de grãos (BAYER, 2004; ESPINOZA-FERNÁNDEZ et al., 2013). Os nanocompó-

sitos sinterizados convencionalmente apresentaram menores valores destas propriedades do que os obtidos por SPS, fazendo com que seus coeficientes de fricção fossem mais elevados, independente da carga aplicada.

Figura 29 - Coeficiente de fricção dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de WC-6%Co e cargas de 30 e 60 N.



Nota: SC = Sinterização Convencional. Desvio padrão inferior a 5% em todos os casos.

Outra observação em relação aos nanocompósitos sinterizados por SPS é o aumento dos coeficientes de fricção com o aumento da temperatura de sinterização. Nota-se a diferença no valor

do coeficiente de fricção em 60 N de carga de contato para o nanocompósito obtido a 1450 °C (0,39) e o obtido a 1600 °C (0,47), ocorrendo um aumento no valor de 20%. Esse comportamento pode ser explicado pela microestrutura mais fina dos nanocompósitos sinterizados nas temperaturas mais baixas, conforme apresentado na Figura 28. Uma microestrutura refinada minimiza a formação de detritos de desgaste, diminuindo o desgaste do material (RODRÍGUEZ-SUAREZ et al., 2011).

Além do método de sinterização, a carga utilizada também influencia fortemente o comportamento do coeficiente de fricção. O aumento na carga aplicada produz mais fragmentos de desgaste, que atuam como um terceiro corpo sobre a superfície de contato, aumentando a abrasão e contribuindo para os coeficientes de fricção mais elevados (ESPINOZA-FERNÁNDEZ et al., 2013). Assim, os nanocompósitos ensaiados com 60 N de carga apresentaram maiores coeficientes de fricção, em comparação com os ensaiados com 30 N, para ambos os métodos de sinterização.

5.5.1.2 Taxas de desgaste

A Tabela 4 apresenta as taxas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS e ensaiados com as esferas de WC-6%Co usando cargas 30 e 60 N. As taxas de desgaste foram obtidas a partir da perda volumétrica dos nanocompósitos, calculadas pela eq. (9) e não envolvem o

desgaste do contra material. Pode-se notar que, assim como os coeficientes de fricção, as taxas de desgastes também aumentaram com o uso de uma carga de contato mais elevada, conforme previsto e relatado também por Bonny e colaboradores (2009).

Tabela 4 - Taxas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de WC-6%Co e cargas de 30 e 60 N.

Sinterização (°C)	Taxa de desgaste (10^{-6} mm ³ /N·m)	Regime de desgaste	Taxa de desgaste (10^{-6} mm ³ /N·m)	Regime de desgaste
	30 N		60 N	
1550 SC	4,30	Transição	41,0	Severo
1600 SC	3,10	Transição	28,0	Severo
1450 SPS	0,04	Moderado	4,00	Transição
1500 SPS	0,01	Moderado	2,00	Transição
1550 SPS	0,08	Moderado	2,70	Transição
1600 SPS	0,02	Moderado	9,40	Severo

Nota: SC = Sinterização Convencional. Desvio padrão inferior a 5% em todos os casos.

As melhores densidades e durezas obtidas pelos nanocompósitos sinterizados por SPS faz com que estes materiais apresentem menores taxas de desgaste que os sinterizados convencionalmente, assim como observado para o coeficiente de fricção. Materi-

ais com maiores durezas são normalmente mais resistentes e, como exemplo desta influência, pode-se analisar os nanocompósitos sinterizados a 1550 °C, mas com método distintos. A diferença de dureza entre os nanocompósitos é de 15 %, conseqüentemente, o sinterizado por SPS apresenta uma taxa de desgaste menor do que o sinterizado convencionalmente, em ambas as cargas utilizadas.

Também pode-se notar o aumento da taxa de desgaste do nanocompósito sinterizado por SPS a 1600 °C e ensaiado com carga de 60 N, em relação aos nanocompósitos sinterizados por SPS à outras temperaturas e ensaiados com a mesma carga. Esse fato pode estar relacionado à microestrutura do nanocompósito, apresentadas na Figura 28 (d). Assim, o maior tamanho de grãos e a presença das regiões com nanopartículas de NbC fundidas podem ter diminuído a resistência do nanocompósito, aumentando o seu desgaste.

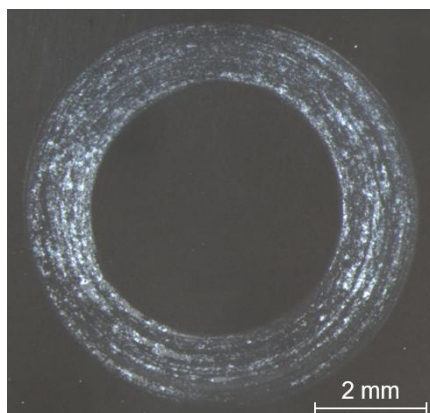
Além disso, de acordo com o valor da taxa de desgaste obtida, o regime de desgaste de materiais cerâmicos pode ser classificado em tipo moderado, severo e de transição, conforme apresentado na seção 3.6. No regime moderado, as taxas de desgaste assumem valores inferiores a 10^{-6} mm³/N·m, enquanto no regime severo as taxas de desgaste são maiores do que este valor. No entanto a condição de fronteira entre os dois sistemas não é precisamente definida, mas pode ser determinada em função da análise da superfície desgastada (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002;

PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004). Assim, os regimes de desgaste, apresentados na Tabela 4, serão confirmados pela análise, usando MEV, das superfícies desgastadas.

5.5.1.3 Análise das superfícies de desgaste

Para verificar os mecanismos de desgaste obtidos após os ensaios, foram realizadas análises usando MEV nas trilhas desgastadas. A Figura 30 apresenta um exemplo das trilhas analisadas. Essa análise foi realizada visando verificar os mecanismos de desgaste atuantes.

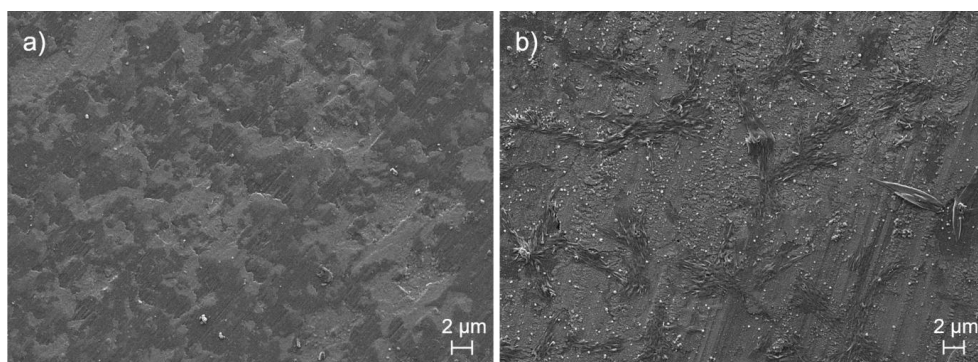
Figura 30 - Trilha obtida após o ensaio de desgaste esfera no disco.



As Figuras 31 (a) e (b) apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados em forno convencional, nas temperaturas de 1550

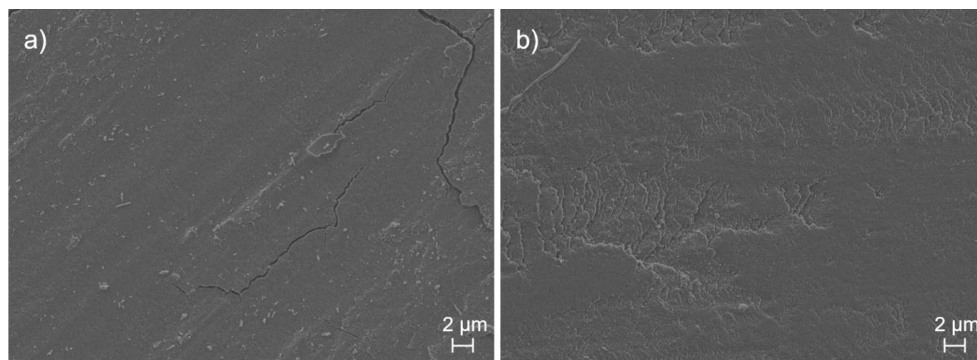
°C e 1600 °C, e ensaiados com carga de 30 N. A partir das micrografias, observa-se uma superfície manchada e relativamente lisa, com a presença de arranhões e detritos. A camada de detritos de desgaste aderidos por toda a superfície do nanocompósito, para ambas as temperaturas, é consequência da fragmentação dos grãos de Al_2O_3 e NbC. Esses detritos são triturados durante o ensaio pelo contínuo contato e fricção entre as duas superfícies sólidas. Após a soldura, eles podem ficar livres sobre a superfície (pontos mais claros) ou formar um filme plano, sob a ação da carga aplicada (BORRELL et al., 2012c). Assim, pode-se comprovar que os processos de desgaste foram controlados por mecanismos de deformação plástica com abrasão e formação de um tribofilme, causados pelos detritos.

Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de WC-6%Co e carga de 30 N.



As Figuras 32 (a) e (b) apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados em forno convencional, nas temperaturas de 1550 °C e 1600 °C, e ensaiados com carga de 60 N. A micrografia do nanocompósito sinterizado a 1550 °C (Figura 32 (a)) mostra uma superfície relativamente lisa com trincas e a formação de tribofilme, enquanto a micrografia do nanocompósito sinterizado a 1600 °C (Figura 32 (b)) apresenta uma superfície lisa com a presença de sulcamentos, caracterizando um mecanismo de desgaste controlado por fadiga e cisalhamento.

Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de WC-6%Co e carga de 60 N.

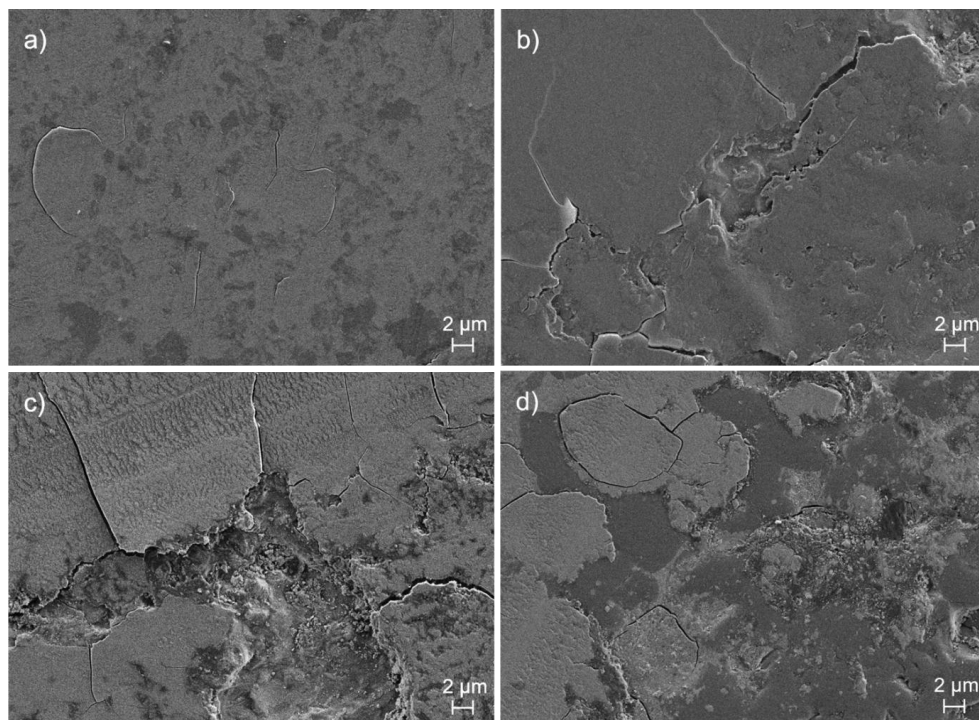


O desgaste por cisalhamento é provocado pela mudança dimensional sofrida pelo nanocompósito nos ciclos de refrigeração-

aquecimento contínuos que ocorrem durante os impulsos cíclicos de fadiga termomecânica do ensaio tribológico (TUCI; ESPOSITO, 2000). Além disso, a camada de tribofilme é menos resistente e facilmente deformada quando submetida à aplicação de tensão, sofrendo cisalhamento (TEDESCO, 2010; FISCHER et al., 2000). No cisalhamento ocorre o sulcamento da camada superficial do nanocompósito, que se deforma ao invés de trincar. Com a diferença da velocidade relativa entre os corpos e pelas forças de atrito contrárias ao movimento, a camada superficial sofre arraste e se deforma continuamente por tensões de cisalhamento. Assim, com a constante fadiga superficial no sentido do movimento, a camada superficial é arrancada, gerando cavidades que favorecem a fratura desta superfície (TEDESCO, 2010).

As Figuras 33 (a), (b), (c) e (d) apresentam, respectivamente, as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados por SPS nas temperaturas de 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C, e ensaiados com carga de 30 N. Observa-se que as micrografias revelam superfícies relativamente lisas, com manchas e trincas, caracterizando mecanismos de desgaste controlados por deformação plástica e formação de tribofilme. As trincas e o arrancamento da camada superficial, evidente nas Figuras 33 (b), (c) e (d), também caracterizam mecanismos de adesão e delaminação. Além disso, os sulcamentos observados nas Figuras 33 (c) e (d), evidenciam a atuação de mecanismo de cisalhamento e fadiga.

Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C, ensaiados com esfera de WC-6%Co e carga de 30 N.

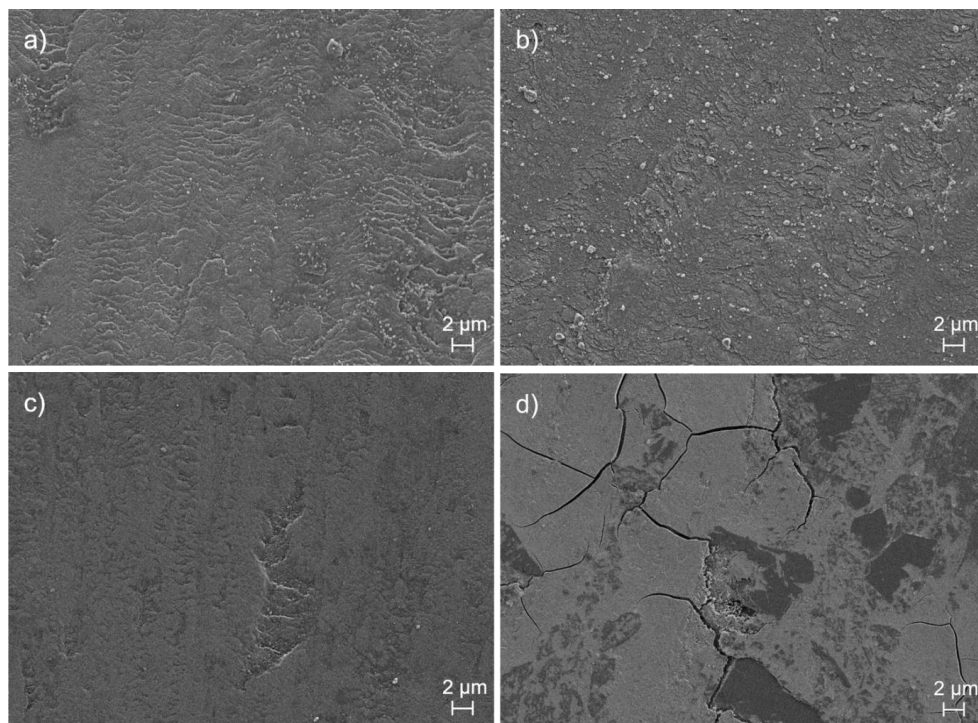


No processo de delaminação, a tensão de tração na borda da área de contato provoca a formação de trincas na superfície do tribofilme, que crescem por fadiga. As fracas interações entre o substrato e o tribofilme, levam ao arrancamento da parte superficial do material, criando grandes cavidades. Essas cavidades se tornam pontos de tensão e a continuação do movimento cíclico resulta em

grandes regiões trincadas, causando à fratura do material (TEDESCO, 2010; SUH, 1973).

As Figuras 34 (a), (b), (c) e (d) apresentam, respectivamente, as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados por SPS nas temperaturas de 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C e ensaiados com carga de 60 N. Nos nanocompósitos sinterizados a 1450 °C e 1500 °C (Figuras 34 (a) e (b)) fica evidente a presença de detritos por toda a superfície do nanocompósito, causando a abrasão e criando o tribofilme. Além disso, estes nanocompósitos, juntamente com o nanocompósito sinterizado a 1550°C (Figura 34 (c)) apresentaram sulcamento, caracterizando o mecanismo de cisalhamento e fadiga superficial. Nos nanocompósitos sinterizados a 1550°C e 1600 °C (Figuras 34 (c) e (d)) observa-se uma superfície lisa e com manchas, evidenciando a formação de tribofilme. As trincas e as regiões de arrancamento da camada superficial observadas no nanocompósito sinterizado a 1600 °C (Figura 34 (d)), comprovam a ocorrência do mecanismo de delaminação.

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e (d) 1600 °C, ensaiados com esfera de WC-6%Co e carga de 60 N.



A partir da análise das superfícies desgastadas, foi possível confirmar a classificação dos regimes de desgaste do nanocompósito. Isso porque, conforme foi apresentado na revisão bibliográfica, seção 3.6, a classificação dos regimes de desgaste deve ser realizada considerando-se não só os valores das taxas de desgaste, mas também a análise das superfícies desgastadas. A Tabela 5 apresenta a confirmação ou não, dos regimes de desgaste (apresentados na

Tabela 4), observados para os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS, em diferentes temperaturas, e ensaiados com esferas de WC-6%Co usando cargas de 30 e 60 N. Assim, de acordo com os valores das taxas de desgaste obtidas para os nanocompósitos sinterizados por SPS a 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C, e ensaiados utilizando carga de 30N, os mesmos apresentariam regime de desgaste moderado. No entanto, estes nanocompósitos possuem um regime de desgaste severo, uma vez que, mesmo lisas, existiam trincas nas superfícies desgastadas (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002; PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004).

Tabela 5 - Confirmação dos regimes de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de WC-6%Co utilizando cargas de 30 e 60 N.

Sinterização (°C)	Regime de desgaste			
	30 N		60 N	
	Prévio	Final	Prévio	Final
1550 SC	Transição	Transição	Severo	Severo
1600 SC	Transição	Transição	Severo	Severo
1450 SPS	Moderado	Severo	Transição	Transição
1500 SPS	Moderado	Severo	Transição	Transição
1550 SPS	Moderado	Severo	Transição	Transição
1600 SPS	Moderado	Severo	Severo	Severo

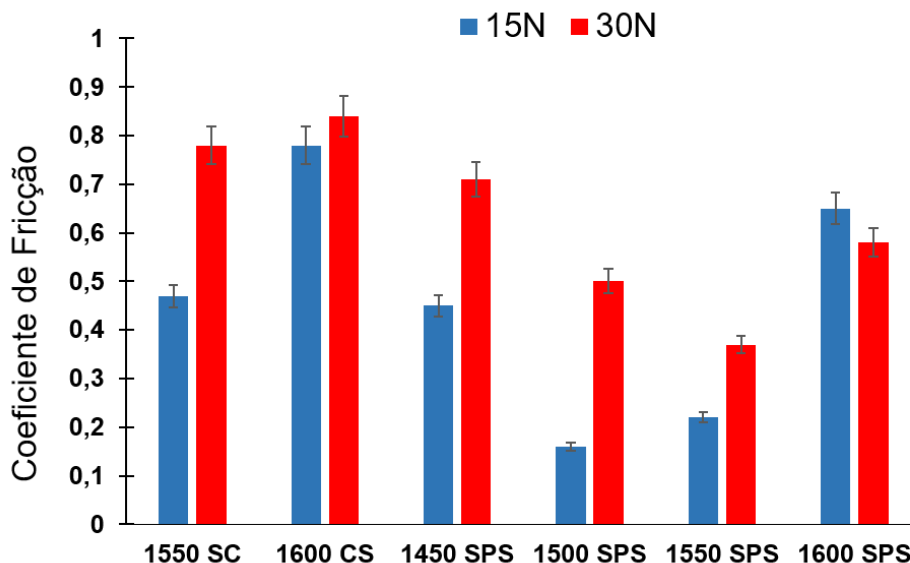
5.5.2 Caracterização do desgaste utilizando esferas de Al_2O_3 e cargas de 15 e 30 N

A seguir serão apresentados os resultados de coeficiente de fricção e taxa de desgaste dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente e por SPS e ensaiados com esferas de Al_2O_3 utilizando cargas de 15 e 30 N. Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios foram descritos na seção 4.9.6.

5.5.2.1 Coeficiente de fricção

A Figura 35 apresenta a média dos coeficientes de fricção dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS e ensaiados com as esferas de Al_2O_3 usando cargas 15 e 30 N. Pode-se notar que os métodos de sinterização e o aumento da carga aplicada influenciam diretamente nos valores obtidos, assim como para os ensaios realizados com esferas de WC-6%Co, apresentados no item 5.5.1. Isso porque o aumento da carga resultou em valores mais altos de coeficiente de fricção e os nanocompósitos sinterizados em forno convencional apresentaram maiores coeficientes de fricção que os sinterizadas por SPS. Essa diferença entre os nanocompósitos obtidos convencionalmente e por SPS é explicada devido a variações das suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais, conforme apresentado anteriormente nas seções 5.2 e 5.4.

Figura 35 - Coeficiente de fricção dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al_2O_3 e cargas de 15 e 30 N.



Nota: SC = Sinterização Convencional. Desvio padrão inferior a 5% em todos os casos.

Uma importante observação pode ser feita entre os nanocompósitos sinterizados a 1550 °C e 1600 °C por diferentes métodos e ensaiados com as duas cargas. O nanocompósito sinterizado a 1550 °C por SPS teve uma redução de aproximadamente 53% nos coeficientes de fricção em relação ao sinterizado convencionalmente: de 0,47 a 0,22 para a carga de 15 N e de 0,78 para 0,37 para a carga de 30N. Já a redução nos valores de coeficientes de fricção para os nanocompósitos sinterizados a 1600 °C por SPS em compa-

ração os sinterizados em forno convencional foi aproximadamente 17% com carga de 15 N e 31% com carga de 30 N.

Outra comparação relevante é a diferença nos coeficientes de fricção do nanocompósito sinterizado convencional à maior temperatura (1600 °C) e do sinterizado por SPS à temperatura mais baixa (1450 °C). O material sinterizado por SPS e ensaiado com 15 N apresentou uma redução de 42% no coeficiente de fricção em relação ao material consolidado em forno convencional. Já no nanocompósito ensaiado com carga de 30 N essa redução no coeficiente de fricção foi de 15 %.

Tais comportamentos podem ser explicados porque a sinterização por SPS permite a obtenção de materiais com propriedades físicas e mecânicas melhoradas, minimizando a formação de detritos que contribuiriam para o aumento do desgaste. Além disso, a sinterização mais rápida e a uma temperatura mais baixa contribui para economias de tempo e energia, otimizando o processo.

No entanto, o nanocompósito sinterizado por SPS a 1600 °C e ensaiado com carga de 30N apresentou um menor coeficiente de fricção do que o nanocompósito sinterizado na mesma temperatura, mas ensaiado com carga de 15 N. Este resultado é distinto de todos os outros obtidos neste trabalho, no qual, para os nanocompósitos sinterizados com os mesmos métodos e temperaturas, o aumento da carga aplicada resultou em aumento do coeficiente de fricção. Mesmo como todas as análises realizadas neste trabalho, não foi possí-

vel explicar este comportamento. Isso porque, este mesmo desempenho não foi observado para os valores de taxas de desgaste destes nanocompósito, que estão apresentados na próxima seção, 5.6.2. Nestes casos, o aumento da carga aplicada também resultou em aumento na taxa de desgaste obtida, conforme o esperado, dificultando ainda mais a compreensão dos valores de coeficiente de fricção obtidos.

5.5.2.2 Taxas de desgaste

A Tabela 6 apresenta as taxas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS e ensaiados com as esferas de Al_2O_3 usando cargas de 15 e 30 N. As taxas de desgaste foram obtidas a partir da perda volumétrica dos nanocompósitos, calculadas pela eq. (9) e não envolvem o desgaste do contra material. Assim como nos coeficientes de fricção, os valores de taxas de desgaste aumentam com o aumento da carga aplicada (ESPINOZA-FERNÁNDEZ et al., 2013; BONNY et al., 2009). Além disso, as melhores densidades e durezas obtidas para os nanocompósitos sinterizados por SPS faz com que estes materiais apresentem menores taxas de desgaste que os sinterizados convencionalmente. Portanto, os nanocompósitos sinterizados por SPS, apresentaram melhor resistência ao desgaste do que os obtidos em forno convencional, sempre considerando as mesmas condições para todos os ensaios.

Tabela 6 - Taxas de desgaste dos nanocompósitos de Al₂O₃-5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al₂O₃ e cargas de 15 e 30 N.

Sinterização (°C)	Taxa de desgaste (10 ⁻⁶ mm ³ /N·m)	Regime de desgaste	Taxa de desgaste (10 ⁻⁶ mm ³ /N·m)	Regime de desgaste
	15 N		30 N	
1550 SC	10,00	Severo	190,00	Severo
1600 SC	52,00	Severo	590,00	Severo
1450 SPS	0,33	Moderado	1,40	Transição
1500 SPS	0,41	Moderado	5,40	Transição
1550 SPS	0,16	Moderado	4,70	Transição
1600 SPS	3,90	Transição	5,30	Transição

Nota: SC = Sinterização Convencional. Desvio padrão inferior a 5% em todos os casos.

Observa-se que as taxas de desgaste obtidas para os nanocompósitos sinterizados em forno convencional são muito maiores do que as taxas obtidas para a sinterização por SPS. Como por exemplo, pode-se citar que os nanocompósitos sinterizados a 1550 °C em ambos os métodos e ensaiados com 15 N de carga, apresentaram uma diferença de aproximadamente 98 % entre os seus valores. Já nos nanocompósitos sinterizados a 1600 °C e ensaiados com carga de 30 N essa diferença foi de aproximadamente 99,1 %.

Quanto às taxas de desgaste obtidas para os nanocompósitos sinterizados por SPS, nota-se o aumento da taxa de desgaste,

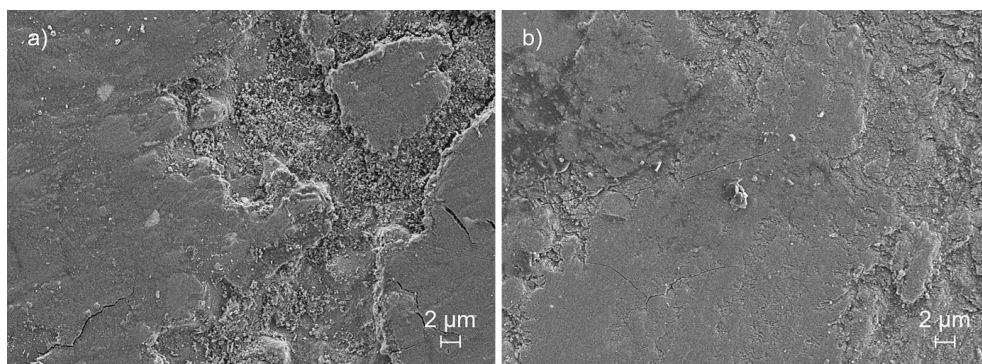
usando temperatura de 1600 °C e ensaiado com carga de 15 N, em relação às outras temperaturas e ensaiados com a mesma carga. Assim como ocorreu para os ensaios utilizando esfera de WC-6%Co e carga de 60 N, o maior tamanho de grãos e a presença de regiões com nanopartículas de NbC fundidas, podem ter diminuído a resistência deste nanocompósito, aumentando a sua taxa de desgaste. Também pode-se observar que nos ensaios usando carga de 30N, o menor valor de taxa de desgaste ($1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) foi obtido para a sinterização a 1450 °C. Esse comportamento pode ser explicado pela microestrutura mais refinada, conforme apresentado na Figura 28. Uma microestrutura refinada minimiza a formação de detritos, diminuindo o desgaste do material (RODRÍGUEZ-SUAREZ et al., 2011).

Após a análise de todos ensaios, também nota-se que os coeficientes de fricção e taxas de desgastes não são influenciados somente pelo método de sinterização e cargas aplicadas, mas também pelo contra material utilizado. Os nanocompósitos ensaiados com esferas de WC-6%Co apresentaram menores coeficientes de fricção e taxas de desgaste que os ensaiados com esferas de Al_2O_3 . Isso porque as duas esferas possuem valores de dureza distintos, sendo a dureza da esfera de Al_2O_3 igual a 1970 HV_{30} e a dureza da esfera de WC-6%Co igual a 1680 HV_{30} . Neste caso, a esfera mais dura provocou maior desgaste do material ensaiado.

5.5.2.3 Análise das superfícies de desgaste

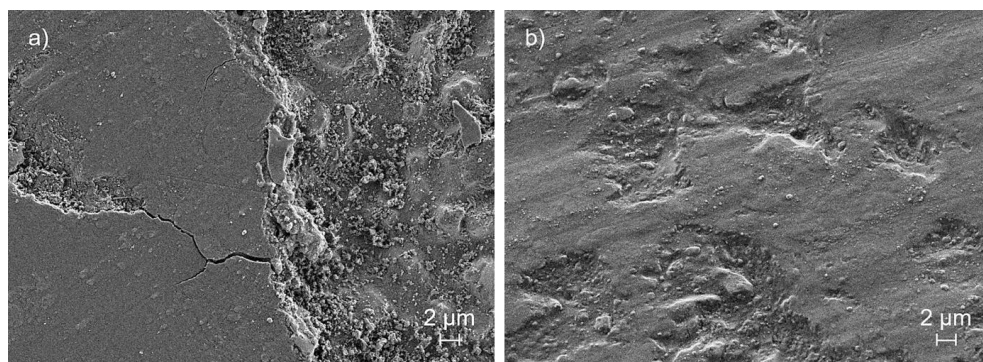
Para verificar os mecanismos de desgaste obtidos após os ensaios utilizando esfera de Al_2O_3 com ambas as cargas aplicadas, foram realizadas análises usando MEV nas trilhas desgastadas. As Figuras 36 (a) e (b) apresentam, respectivamente as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente nas temperaturas de 1550 °C e 1600 °C e ensaiados com carga de 15 N. A análise da trilha de desgaste revela uma superfície relativamente lisa, com detritos e arranhões, caracterizando a deformação plástica, a abrasão e a criação do tribofilme. Além disso, a presença de sulcamento evidencia o mecanismo de cisalhamento e fadiga superficial, enquanto o arrancamento da camada superior e as trincas caracterizam os mecanismos de adesão e delaminação.

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al_2O_3 e carga de 15 N.



As Figuras 37 (a) e (b) apresentam, respectivamente as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente nas temperaturas de 1550 °C e 1600 °C e ensaiados com 30 N. As micrografias revelam uma superfície relativamente lisa, com detritos e arranhões, caracterizando a deformação plástica, a abrasão e a formação do tribofilme. Além disso, o arrancamento da camada superior evidencia o mecanismo de adesão. As trincas observadas nos nanocompósitos sinterizados a 1550 °C (Figura 37 (a)), comprovam o mecanismo de delaminação.

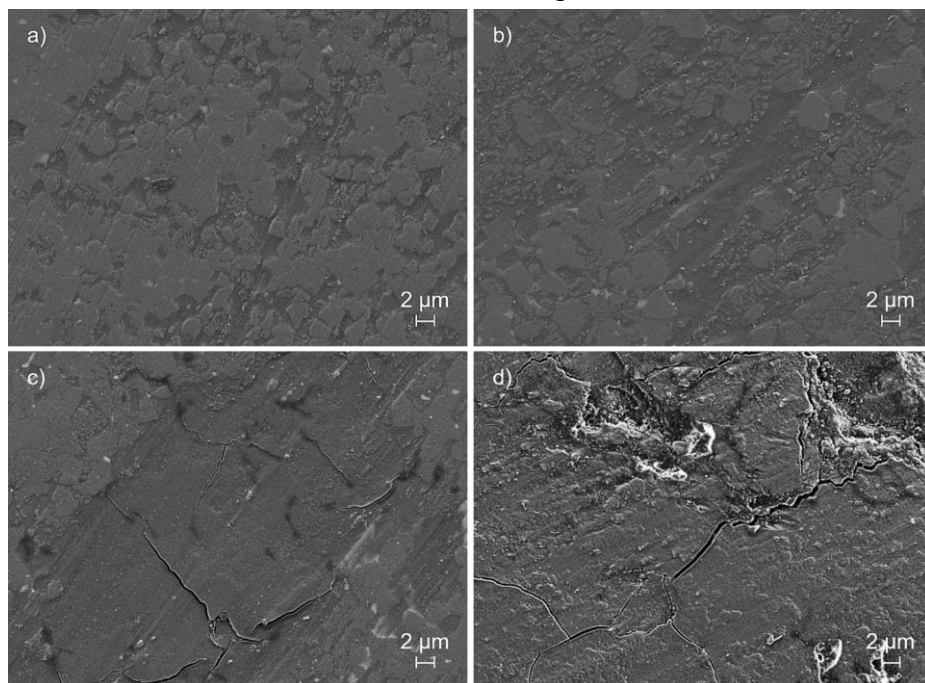
Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente a (a) 1550 °C e (b) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al_2O_3 e carga de 30 N.



As Figuras 38 (a), (b), (c) e (d) apresentam, respectivamente, as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados por SPS nas temperaturas de 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C, e ensaiados com carga de 15 N. Pode-se observar que os

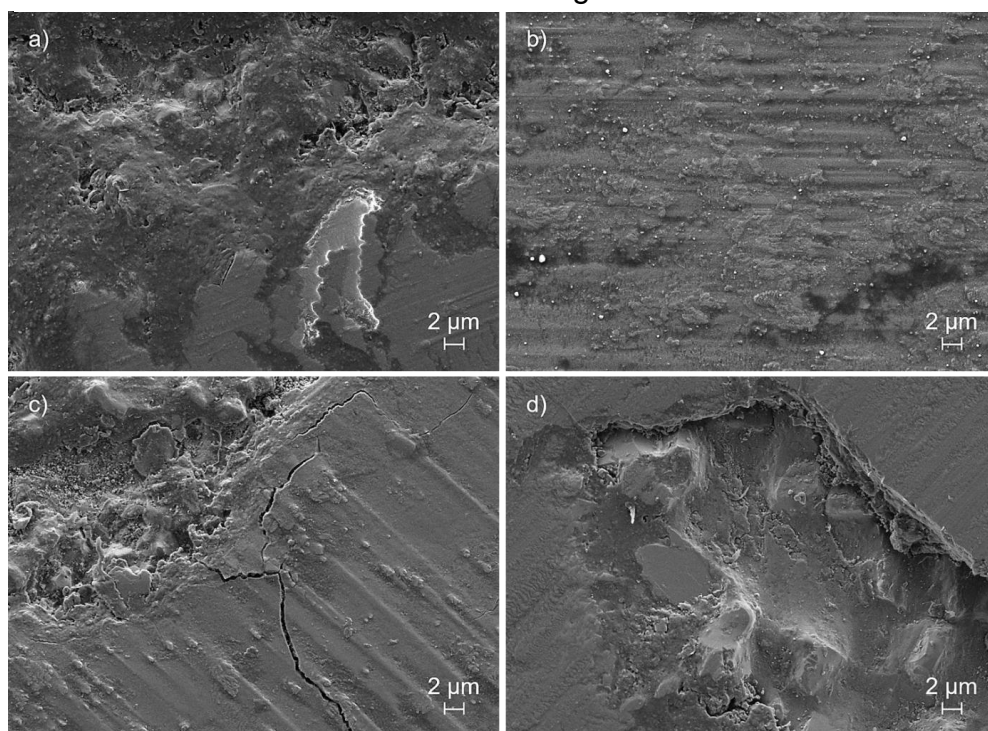
nanocompósitos apresentaram uma superfície lisa e com manchas e arranhões, caracterizando a deformação plástica, a formação do tribofilme e a abrasão. Além disso, a superfície dos nanocompósitos sinterizados 1550 °C (Figura 38 (c)) e 1600 °C (Figura 38 (d)) estão com sulcamento e trincas, caracterizando os mecanismos de cisalhamento e fadiga. O arrancamento da camada superior do nanocompósito sinterizado a 1600 °C (Figura 38 (d)), evidencia a adesão.

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e d) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al_2O_3 e carga de 15 N.



Já as Figuras 39 (a), (b), (c) e (d) apresentam, respectivamente, as micrografias das trilhas de desgaste dos nanocompósitos sinterizados por SPS nas temperaturas de 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C, e ensaiados com carga de 30 N. Neste caso, as superfícies estão relativamente lisas, com manchas, arranhões e detritos, caracterizando a deformação plástica, a abrasão e a criação do tribofilme. Nos nanocompósitos sinterizados a 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C (Figuras 39 (b), (c) e (d)), também são notados sulcamentos, evidenciando o cisalhamento e a fadiga da camada superficial. O arrancamento da camada superior dos nanocompósitos sinterizados a 1450 °C, 1550 °C e 1600 °C (Figuras 39 (a), (c) e (d)), comprovam o mecanismo de adesão, enquanto a trinca observada no nanocompósito sinterizado a 1550 °C (Figura 39 (c)), é característica da delaminação.

Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV das trilhas de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados por SPS a (a) 1450 °C, (b) 1500 °C, (c) 1550 °C e d) 1600 °C, ensaiados com esfera de Al_2O_3 e carga de 30 N.



A partir da análise das superfícies desgastadas, foi possível confirmar a classificação dos regimes de desgaste do nanocompósitos. Isso porque, conforme foi apresentado na revisão bibliográfica, secção 3.6, a classificação dos regimes de desgaste deve ser realizada considerando-se não só os valores das taxas de desgaste, mas também a análise das superfícies desgastadas. A Tabela 7 apresen-

ta a confirmação ou não, dos regimes de desgaste (apresentados na Tabela 4), observados para os nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC sinterizados convencionalmente e por SPS, em diferentes temperaturas, e ensaiados com esferas de Al_2O_3 , usando cargas de 15 e 30 N. Assim, de acordo com os valores das taxas de desgaste obtidas para os nanocompósitos sinterizados por SPS a 1550 °C e 1600 °C e ensaiados utilizando carga de 15 N, o regime de desgaste seria moderado e de transição, respectivamente. Já para nanocompósitos sinterizados por SPS a 1550 °C e 1600 °C e ensaiados utilizando carga de 30N, os mesmos apresentariam regime de desgaste de transição. No entanto, estes nanocompósitos apresentaram um regime de desgaste severo, uma vez que existiam trincas nas superfícies desgastadas (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002; PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004).

Tabela 7 - Confirmação dos regimes de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC ensaiados com esferas de Al_2O_3 utilizando cargas de 15 e 30 N.

Sinterização (°C)	Regime de desgaste			
	15 N		30 N	
	Prévio	Final	Prévio	Final
1550 SC	Severo	Severo	Severo	Severo
1600 SC	Severo	Severo	Severo	Severo
1450 SPS	Moderado	Moderado	Transição	Transição
1500 SPS	Moderado	Moderado	Transição	Transição
1550 SPS	Moderado	Severo	Transição	Severo
1600 SPS	Transição	Severo	Transição	Severo

Portanto, a partir de todos os resultados obtidos na caracterização do desempenho de desgaste dos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC estudados neste trabalho e apresentados nas seções 5.5.1 e 5.5.2, pode-se concluir que a resistência ao desgaste de um material é influenciada por diversos fatores. O método de sinterização por SPS proporcionou a obtenção de nanocompósitos com maiores densidade e dureza do que os nanocompósitos obtidos por sinterização convencional. Essas propriedades melhoradas resultaram em menores danos de desgaste na superfície de cada nanocompósito, considerando-se as mesmas condições de ensaios. Além disso, a

temperatura utilizada em cada sinterização e os diferentes contra-materiais e cargas utilizadas, também influenciaram o comportamento de desgaste dos materiais. Esferas mais duras e maiores cargas aplicadas, causaram maiores desgaste nas superfícies dos nanocompósitos. Todas estas interferências foram analisadas considerando-se os coeficientes de fricção, as taxas de desgastes e os desgastes das superfícies após a realização de cada ensaio.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante a realização deste trabalho pesquisa, pode-se concluir que:

- A MAE foi completa e eficiente na obtenção dos pós nanométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, uma vez que a análise de DRX mostrou somente picos correspondentes aos produtos da reação e pó com tamanhos de cristalito iguais a 9,1 e 9,7 nm e porcentagens de fase de 55,9 % e 44,1%, para a Al_2O_3 e para o NbC, respectivamente.

- Os nanocompósitos sinterizados convencionalmente em atmosfera de argônio apresentaram baixa densificação e dureza. Devido aos valores de densidade, não foi possível realizar as demais caracterizações mecânicas neste nanocompósitos.

- Não foi possível sinterizar o pó nanométrico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5%vol.NbC}$ por micro-ondas. O material absorve as micro-ondas e é aquecido, mas não é densificado. Portanto, os nanocompósitos obtidos apresentaram aspecto quebradiço, com densidade de 80-90%, não sendo possível realizar as caracterizações mecânicas e de resistência ao desgaste.

- A sinterização por SPS possibilitou a obtenção de nanocompósitos com alta densidade nas 4 temperaturas de sinterização estudadas. As propriedades mecânicas obtidas apresentaram valores similares para as diferentes temperaturas utilizadas, exceto a resistência à flexão do nanocompósito sinterizado a 1500 °C, que apresentou o maior valor.

- As análises microestruturais revelaram que os processos de desaglomeração foram efetivos na dispersão das inclusões nanométricas de NbC na matriz de Al_2O_3 . Além disso, o aumento da temperatura de sinterização por SPS resultou em um gradativo crescimento de grãos da matriz.

- A superfície de fratura do nanocompósito sinterizado por SPS a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ revelou áreas com material fundido. Descarga nas lacunas entre as partículas do pó no início do processo de sinterização podem gerar pontos de alta temperatura, maiores que o ponto de fusão do material, fundindo o mesmo. Esse fato pode ter interferido em algumas propriedades mecânicas e de desgaste dos nanocompósitos.

- Os nanocompósitos sinterizados por SPS apresentaram melhores resistência ao desgaste do que os obtidos em forno convencional. Esta característica pode ser explicada devido à alta densificação e dureza obtidas pelos nanocompósitos sinterizados por SPS. Em relação ao contra-material, a esfera de Al_2O_3 por ter maior dureza, causou maior desgaste. Além disso, quanto menor a carga aplicada, menor foi o dano provocado no nanocompósito.

- Na análise da superfície de desgastada foi possível observar os mecanismos atuantes: abrasão, adesão, cisalhamento, fadiga, formação de tribofilme e delaminação, nos nanocompósitos estudados.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

1. Realizar análises estatísticas para verificar a correlação entre cada propriedade caracterizada.

2. Usar outras técnicas de caracterização, como, microscopia confocal, visando aprofundar o entendimento dos mecanismos de desgaste.

3. Realizar sinterização convencional em duas etapas nos nanocompósitos de Al_2O_3 -5%vol.NbC, visando verificar a influência deste método de sinterização sobre as propriedades finais do material.

4. Realizar sinterização convencional em nanocompósitos de Al_2O_3 -NbC utilizando grafite como material de sacrifício para evitar a oxidação do nióbio. Além do grafite, adicionar aditivo de sinterização, visando melhorar a densificação.

5. Realizar a sinterização por *Flash Sintering* em nanocompósitos de ZrO_2 - Al_2O_3 -NbC.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, W.; CAIRO, C. A.; SEGADÃES, A. M. *TEM study of hot-pressed Al₂O₃-NbC Composite Material*. **Mat. Research**, v. 8, n. 1, p. 109-112, 2005.

ACCHAR, W.; CAMARA, C. R. F.; CAIRO, C. A. A.; FILGUEIRA, M. *Mechanical performance of alumina reinforced with NbC, TiC and WC*. **Mat. Research**, v. 15, n. 6, p. 821-824, 2012.

ACCHAR, W.; DINIZ, M.; CAIRO, C. A. *Mechanical properties of Al₂O₃-NbC composites produced by hot-pressing*. **Mat. Sci. Forum**, v. 416-418, p. 645-650, 2003.

ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A. E.; CAIRO, C. A. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. *Sintering behavior of alumina-niobium carbide composites*. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 11, p. 1765-1769, 2000.

ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. *Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide*. **Inter. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v. 27, n. 2, p. 427-430, 2009.

ACCHAR, W.; ZOLLFRANK, C.; GREIL, P. *Microstructure of alumina reinforced with tungsten carbide*. **J. Mater. Sci.**, v.41, n. 11, p. 3299-3302, 2006.

ADACHI, K.; KATO, K. *Formation of smooth wear surfaces on alumina ceramics by embedding and tribo-sintering of fine particles*. **Wear**, v. 245, n. 1-2, p.84-91, 2000.

ADACHI, K.; KATO, K.; CHEN, N. *Wear map of ceramics*. **Wear**, v. 203-204, p. 291-301, 1997.

AGRAWAL, D. K. *Microwave processing of ceramics*. **Cur. Opin. In Sol. St. and Mat. Sci.**, v. 3, n. 5, p. 480-485, 1998.

AGRAWAL, D. *Microwave sintering developments spur emergence of new materials e technologies*. **Ind. Healt.**, v. 72, n. 6, p. 37-39, 2005.

ANDERSON, P.; BLOMBERG, A. *Alumina in unlubricated sliding point, line and plane contacts*. **Wear**, v. 170, n. 2, p. 191-198, 1993.

ASTM C373-88. **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2006.

ASTM F394-78. **Test Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates (Withdrawn 2001)**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 1996.

ASTM G99-03. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2003

AZHAR, A.Z.A.; MOHAMAD, H.; RATNAM, M. M.; AHMAD, Z. A. *The effects of MgO addition on microstructure, mechanical properties and wear performance of zirconia-toughened alumina cuttings inserts*. **J. Alloy. Compd.**, v. 497, n. 1-2, p. 316-320, 2010.

BAYER, R. G. **Mechanical wear fundamentals and testing**. 2ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

BENAVENTE, R.; BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; GARCÍA-MORENO, O.; PEÑARANDA-FOIX, F. L.; CATALÁ-CIVERA, J. M. *Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β -eucryptite ceramics by microwave sintering*. **Ceram. Inter.**, v. 40, p. 935-941, 2014a.

BENAVENTE, R.; PRUNA, A.; BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; PULLINI, D; PEÑARANDA-FOIX, F. L.; BUSQUETS, D. *Fast route to*

obtain Al_2O_3 -based nanocomposites employing graphene oxide: *Synthesis and Sintering*. **Mat. Res. Bul.**, v. 64, p. 245-251, 2015.

BENAVENTE, R.; SALVADOR, M. D.; PEÑARANDA-FOIX, F. L.; PALLONE, E. M. J. A.; BORRELL, A. *Mechanical properties and microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites by microwave sintering*. **Ceram. Inter.**, v. 40, p. 11291-11297, 2014b.

BERNARD-GRANGER, G.; GUIZARD, C. *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders*. **Acta Mat.**, v. 56, n.20, p.6273-6282, 2008.

BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook**. Vol. 1. Florida: CRC Press, 2000.

BOCH, Ph; LEQUEUX, N. *Do microwaves increase the sinterability of ceramics?* **Sol. St. Ion.**, v. 101, p. 1229-1233, 1997.

BONACHE, V.; SALVADOR, M.D.; FERNÁNDEZ, A.; BORRELL, A. *Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies*. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v.29, n.2, p.202-208, 2011.

BONNY, K.; DE BAETS, P.; VLEUGELS, J.; HUANG, S.; LAUWERS, B. *Tribological characteristics of WC-Ni and WC-Co cemented carbide in dry reciprocating sliding contact*. **Tribol. Trans.**, v. 52, n. 4, p. 481-491, 2009.

BORRELL, A.; ÁLVAREZ, I.; TORRECILLAS, R.; ROCHA, V.G.; FERNÁNDEZ, A. *Microstructural design for mechanical and electrical properties of spark plasma sintered Al_2O_3 -SiC nanocomposites*. **Mater. Sci. Eng. A**, v.534, p.693-698, 2012a.

BORRELL, A.; ROCHA, V. G.; TORRECILLAS, R.; FERNÁNDEZ, A. *Surface coating on carbon nanofibers with alumina precursor by dif-*

ferent synthesis routes. Comp. Sci. and Tech., v. 71, n. 1, p. 18-22, 2011.

BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; PEÑARANDA-FOIX, F. L.; CATALÁ-CIVERA, J. M. *Microwave sintering of zirconia materials: Mechanical and microstructural properties. Inter. J. Appl. Ceram. Tech.*, v. 10, n. 2, p. 313-320, 2013.

BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; RAYÓN, E.; PEÑARANDA-FOIX, F. L. *Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques. Ceram. Int.*, v. 38, n. 1, p. 39-43, 2012b.

BORRELL, A.; TORRECILLAS, R.; ROCHA, V.G.; FERNANDEZ, A.; BONACHE, V.; SALVADOR, M.D. *Effect of CNFs content on the tribological behavior of spark plasma sintering ceramic-CNFs composite. Wear*, v. 274-275, p. 94-99, 2012c.

BOTTA FILHO, W. J.; HANAI, D. E.; SANTANA, B. N.; OLIVEIRA, N. R.; TOMASI, R. *Ceramic-metal obtained by reactive milling. Mat. Sci. Forum*, v. 179-181, p. 635-640, 1995.

BRENDEL, H. *Wissenspeicher Tribotechniks Schmierstoffe - Gleit – Roll und Wälzpaarungen – Schmiereinrichtungen. V. 2, Auflage.* Leipzig: VEB Fachbuchoverlag, 1988.

BROOK, R. J.; MACKENZIE, R. A. D. *Nanocomposite materials. Comp. Mat.*, v. 14, p.27-30, 1993.

BROSNAN, K. H.; MESSING, G. L.; AGRAWAL, D. K. *Microwave sintering of Alumina at 2.45 GHz. J. Am. Ceram. Soc.*, vol 86, n. 8, p. 1307-1312, 2003.

BUDINSKI, K. G. *Surface engineering for wear resistance.* Prentice Hall, 1988.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. 8ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; LIBANORI, R.; PROSBT, L. F. D.; FAJARDO, H. V. *Preparation, characterization and catalytic properties of titanium oxide nanoparticles coated with aluminum oxide*. **Reac. Kinet. Mech. Cat.**, v. 102, n.1, p. 75-83, 2011.

CERQUEIRA, V. R. **Síntese e sinterização de pós-compósitos de alumina-boretos de alta dureza por moagem de alta energia**. 2014, 173p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar/SP, São Carlos, 2014.

CHAE, J. H.; KIM, K. H.; CHOA, Y. H.; MATSUSHITA, J. I.; YOON, J. W.; SHIM, K. B. *Microstructural evolution of Al_2O_3 -SiC nanocomposites during spark plasma sintering*. **J. Alloy. Compd.**, v. 413, n. 1-2, p. 259-263, 2006.

CHEN, P.L.; CHEN, I.W. *Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 12, p. 3129-3141, 1996.

CHEN, P.L.; CHEN, I.W. *Sintering of fine oxide powders: II, sintering mechanism*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 3, p. 637-645, 1997.

CHEN, W. H.; LIN, H. T.; CHEN, J.; NAYAK, P. K.; LEE, A. C.; LU, H. H.; HUANG, J. L. *Microstructure and wear behavior of spark plasma sintered Al_2O_3 /WC-based composite*. **Inter. J. Refract. Met. Hard. Mater.**, v. 54, n. 79-283, 2016.

CHENG, J.; AGRAWAL, D.; ZHANG, Y.; ROY, R. *Microwave Sintering of transparent alumina*. **Mat. Letter**, v. 56, n. 4, p. 587-589, 2002.

CHENG, J.; ROY, R.; AGRAWAL, D. *Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic composites*. **J. Mat. Sci. Let.**, v. 20, n. 17, p. 1561-1563, 2001.

CHIANG, Y-M; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and Engineering**. New York: Wiley, 1997.

CHICINAS, I. *Soft Magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes*. **J. Opto. Adv. Mat.**, v. 8, n. 2, p. 439-448, 2006.

CHINELATTO, A. S. A.; CONTARDI, O. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. *Production of Alumina Matrix Nanocomposites with Inclusions of TiC and TiB₂, via Reactive Milling*. **Key Engine. Mat.**, v.189-191, p.208-215, 2001.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A.; SOUZA, A. M.; MANOSSO, M. K.; CHINELATTO, A. L.; TOMASI, R. *Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering*. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.) *Sintering of ceramics-new emerging techniques*. **Intech**, p. 401-422, 2012.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. *Electron microscopy Analysis of the Initial Stage Sintering of Alumina*. **Act. Microsc.**, p. 405-406, 2001.

CLARK, D, SUTTON, W.H. *Microwave processing of materials*. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 26, p. 299-331, 1996.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. *Processing materials with microwave energy*. **Mat. Sci. Engine.: A.**, v. 287, n. 2, p. 153-158, 2000.

CLARK, D. E.; SUTTON, W.; LEWIS, D. *Microwaves: theory and application in materials proceeding IV*. **Ceram. Trans.**, v. 80, p. 61-96, 1997.

CULLITY, B. D. ***Elements of X-Ray Diffraction***. Pearson Education LTD, 1956.

CUTLER, R. A.; RIGTRUP, K.M.; VIRKAR, A. V. *Synthesis, sintering, microstructure, and mechanical properties of ceramics made by exothermic reaction*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 6, p.36-43, 1992.

CZICHOS, H.; KLAFFKE, D.; SANTNER, E.; WOYDT, M. *Advances, in tribology: the materials point of view*. **Wear**, v. 190, n. 2, p. 155-161, 1995.

D'ERRICO, G. E.; BUGLIOSI, S.; CALZAVARINI, R., CUPPINI, D. *Wear of Advanced Ceramic for Tool Materials*. **Wear**, v. 225-229, p. 267-272, 1999.

DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, C.; SOUZA, R. C.; BALESTRA, R. M.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N. *Properties of ZrO₂-Al₂O₃ composite as a function of isothermal holding time*. **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.**, v. 25, n. 5-6, p. 374-379, 2007.

DE JONGHE, L.C.; RAHAMAN, M. C. *Sintering stress of homogeneous and heterogeneous powder compacts*. **Acta Metall**, v. 36, n. 1, p. 223-229, 1988.

DEKSNYS, T. P.; MENEZES, R. R.; FAGURO-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters*. **Ceram. Int.**, v. 33, n. 1, p. 67-71, 2007.

DERNOVSEK, O.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A.; ACCHAR, W.; GREIL, P. *Reaction bonded niobium carbide ceramic from polymer-filler mixtures*. **J. Mat. Sci.**, v. 35, n. 9, p. 2201-2207, 2000.

EASTMAN, J. A.; THOMPSON, L.J.; MARSHALL, D.J. *Synthesis of nanophase materials by electron beam evaporation. Nanostruct. Mat.*, v. 2, p. 377-382, 1993.

EBADZADEH, T.; SARRAFI, M. H.; SALAHI, E. *Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite. Ceram. Int.*, v. 35, n. 8; p. 3175-3179, 2009.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABDELLAHI, M.; BAHMAMPOUR, M. *Ignition time of nanopowders during milling: A novel simulation. Powder Tech.*, v. 272, p. 224-234, 2015a.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABDELLAHI, M.; BAHMAMPOUR, M. *Self-ignited synthesis of nanocomposites powders induced by Spex mills; modeling and optimizing. Ceram. Int.*, v. 41, n. 2; p. 3137-3151, 2015b.

EL-ESKANDARANY, M. S.; AL-HAZZA, A.; AL-HAJJI, L. A. *HRTEM and nanoindentation studies of bulk WC nanocrystalline materials prepared by spark plasma sintering of ball-miller powders. J. Mater. Eng. Perf.*, v. 26, n. 1, p., 124-133, 2017.

ESPINOZA-FERNÁNDEZ, L.; BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; GUTIERREZ-GONZALEZ, C. F. *Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. Wear*, v. 307, n. 1-2, p. 60-67, 2013.

FARROKHZAD, M. A.; KHAN, T. I. *Sliding wear performance of nickel-based cermet coatings composed of WC and Al₂O₃ nanosized particles. Surf. Coat. Tech.*, v. 304, p. 401-412, 2016.

FERKEL, H.; HELLMIG, R. J. *Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramics green bodies and their sintering behavior. Nanostruct. Mat.*, v. 11, n.5, p. 617-622, 1999.

FERVEL, V.; NORMAND, B.; CODDET, C. *Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings.* **Wear**, v. 230, n.1, p. 70-77, 1999.

FETT, T.; RIZZI, G.; ERNST, E.; MÜLLER, R.; OBERACKER, R. A *3-balls-on-3-balls strength test for ceramic disks.* **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 1-12, 2007.

FISCHER, T. E.; ZHU, Z.; KIM, H.; SHIN, D. S., *Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics.* **Wear**, v. 245, n. 1-2, p.53-60, 2000.

GAFFET, E.; MALHOUROUX-GAFFET, N. *Nanocrystalline MoSi₂ phase formation induced by mechanically activated annealing.* **J. Alloy. Compd.**, v. 205, n. 1-2, p. 27-34, 1994.

GAO, L.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H.; TORRE, S. D. D. L. *Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering.* **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 12, p. 2149-2152, 2000.

GARAGALZA, O; PETIT, C.; MIGNARD, E; SARRAZIN, F; REYNAUD, S; GRASSL, B. *Droplet-based microfluidic device under microwave irradiation: Temperature measurement and polymer particle synthesis.* **Chem. Enginee. J.**, v. 308, p. 1105-1111, 2017.

GELFUSO, M. V.; TEIXEIRA NETO, F.; THOMAZINI, D. *Sinterização de cerâmicas à base de PZT em forno de microondas.* **Cerâmica**, v. 53, p. 309-313, 2007.

GERMAN, R. M. ***Sintering Theory and Practice.*** New York: Wiley, 1996.

GLEITER, H. *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.* **Acta Mat.**, v. 48, n. 1, p.1-29, 2000.

GLEITER, H. *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*. **Nanostruct. Mat.**, v.6, p. 3-14, 1995.

GOLDSTEIN, A.; GIEFMAN, L.; BAR ZIV, S. *Susceptor assisted microwave sintering of $MgAl_2O_4$ powder at 2.45 GHz*. **J. Mat. Sci. Letters**, v. 17, p. 977-979, 1998.

GOUVEIA, G. L.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H.G.A. *Sinterização ultrarrápida por micro-ondas do composto mulita-cordierita*. **Cerâmica**, v. 59, p. 129-133, 2013.

GREER, A. L. *Nanostructured materials - From fundamental to application*. **Mat. Sci. Forum**, v. 269-272, p. 3-10, 1998.

GROZA, J. R. *Nanosintering*. **Nanostruct. Mat.**, v. 12, p. 987-992, 1999.

GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. *Nanoparticulate materials densification*. **Nanostruct. Mat.**, v. 7, n. 7, p. 749-768, 1996.

GUIMARÃES, F. A.T.; SILVA, K. L.; TROMBINI, V.; PIERRE, J. J.; RODRIGUES, J. A.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A. *Correlation between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites*. **Ceram. Int.**, v. 35, n. 2, p.741–745, 2009.

GÜRCAN, K.; AYAS, E. *In-situ synthesis and densification of HfB₂ ceramics by the spark plasma sintering technique*. **Ceram. Int.**, v. 43, n. 4, p. 3547-3555, 2017).

HAHN, H.; LOGAS, J.; AVERBACK, R. S. *Sintering Characteristics of nanocrystalline TiO_2* . **J. Mat. Res.**, v. 5, n. 3, p. 609-614, 1990.

HERNANDES, V. T. **Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina**. 2007, 231p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar/SP, São Carlos, 2007.

HU, C.L.; RAHAMAN, M. N. *Dense Al₂O₃/ZrO₂ particulate composites by free sintering of coated powders.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 3, p. 815-819, 1994.

HUANG, S. G.; LIU, R. L.; LI, L.; VAN DER BIEST, O.; VLEUGLES, J. *NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-Co hardmetals.* **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.**, v. 26, n. 5, p. 389-395, 2008.

HUANG, Y. H.; WU, Y. J.; LI, J.; LIU, B.; CHEN, X. M. *Enhanced energy storage properties of barium strontium titanate ceramics prepared by sol-gel methods and spark plasma sintering.* **J. Alloy. Compd.**, v. 701, p. 439-446, 2017.

HUTCHINGS, I. ***Tribology: Friction and wear of engineering materials.*** 1ed. Edward Arnold, 1992.

HWANG, S.; NISHIMURA, C.; MCCORMICK, P. G. *Mechanical milling of magnesium powder,* **Mat. Sci. Engine.: A**, v. 318, n.1-2, p.22-33, 2001.

IZHEVSKYI, V.A; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H.A.; BRESSIANI, J. C. *Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring.* **Mat. Res.**, v. 3, n. 4, p. 131-138, 2000.

JANNEY, M. A.; CALHOUN, C. L.; KIMREY, H. D. *Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, zirconia-8 mol% yttria.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 2, p. 341-346, 1992.

JEONG, Y. K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN, P. E. D.; NIIHARA, K. *Effect of milling conditions on the strength of alumina-silicon carbide nanocomposites.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n.5, p. 1307-1309, 1997.

JEONG, Y. K.; NIIHARA, K. *Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al_2O_3/SiC nanocomposites*. **Nanostruct. Mat.**, v.9, n. 1-8, p.193-196, 1997.

JIANXIN, D.; ZELIANG, D.; JUN, Z.; JIANFENG, L.; TONGKUN, C. *Unlubricated friction and wear behaviors of various alumina-based ceramic composites against cemented carbide*. **Ceram. Int.**, v. 32, n. 5, p. 499-507, 2006.

KANG, S-J. L. **Sintering: densification, grain grown and microstructure**. London: Elsevier, 2005.

KANTERS, J.; EISELE, U.; RODEL, J. *Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories*. **Act. Mater.**, v.48, n.6, p.1239-1246, 2000.

KATO, K. *Micro-mechanisms of wear – wear modes*. **Wear**, v. 153, p.277-295, 1992.

KATO, K.; ADACHI, K. *Wear of advanced ceramics*. **Wear**, v. 253, n. 11-12, p. 1097-1104, 2002.

KATZ, J. L.; MIQUEL, P. F. *Syntheses and application of oxides and mixed oxides produced by a flame process*. **Nanostruct. Mat.**, v. 4, n. 5, p. 551-557, 1994.

KAUPP, G. *Reactive milling with metals for environmentally benign sustainable production*. **CrystEngComm**, v. 13, n. 9, p. 3108-3121, 2011.

KAWANO, T; KAKEMOTO, H.; IRIE, H. *Niobium (V) oxide with added silver as a thermoelectric material prepared by a spark plasma sintering*. **Mat. Let.**, v. 156, p. 94-97, 2015.

KEAR, B. H.; STRUTT, P. R. *Chemical processing and application for nanostructured materials*. **Nanostruct. Mat.**, v. 6, n. 1-4, p. 227-236, 1995.

KIESLICH, G.; BIRKEL, C.; DOUGLAS, J. E.; GAULTOIS, M.; VEREMCHUCK, I.; SESHADRI, R.; STUCKY, G. D.; GRIN, Y.; TREMEL, W. *SPS-assisted preparation of the magnéli phase $W_{0.90}O_2$ for thermoelectric applications*. **J. Mat. Chem. A**, v. 1, n. 42, p. 13050-13054, 2013.

KIRSTEIN, A.F.; WOOLLEY, R.M. *Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports*. **J. Res. Natl. Bur. Stand. C**, v. 71C, n. 1, p. 1-10, 1967.

KLUNG, H. ALEXANDER, L. **X-Ray diffraction procedures**. New York: Wiley, 1962.

KOCH, C.C. *Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical milling: problems and opportunities*. **Nanostruct. Mat.**, v. 9, n. 1-8, p. 13-22, 1997.

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. *Wear behavior of alumina based ceramic cutting tools on machining steels*. **Tribol. Int.**, v. 39, n. 3, p. 191-197, 2006.

KUMAR, K. S.; MATHEWS, T. *Sol-gel synthesis and microwave assisted sintering alumina-ceria solid solution*. **J. Alloy. Compd.**, v. 391, n. 1-2, p. 177-180, 2005.

KUMAR, R.; CHAUBEY, A.K., BATHULA, S.; JHA, B.B.; DHAR, A. *Synthesis and characterization of Al_2O_3 -TiC nano-composite by spark plasma sintering*. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, v. 54, p. 304-308, 2016.

KYTAYAMA, M.; PASK, J. A. *Formation and control of agglomerates in alumina powder*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 8, p. 2003-2011, 1996.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures: Property Control by Processing**. London: Chapman & Hall, 1994.

LEIVA, D.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R.; BOTTA, W. J. *Al₂O₃-Ni₃Al composites obtained by reactive milling and reactive sintering*. **Mat. Sci. Forum**, v. 416-418, p. 493-498, 2003.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and physics**. 84ed. CRC Press LLC, 2004.

LUO, J.; TU, H.; DENG, L.; ZHONG, Z. *Preparation of zirconia transparent ceramics by low temperature microwave sintering*. **J. Nanosci. Nanotech.**, v. 14, n. 5, p. 3965-3968, 2014.

MAMEDOV, V. *Spark plasma sintering as advanced PM sintering method*. **Pow. Metal.**, v.45, n. 4, p. 322-328, 2002.

MARDER, R.; ESTOURNÈS, C.; CHEVALLIER, G.; CHAIM, R. *Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts*. **Scr. Mater.**, v. 82, p. 57-60, 2014.

MARINCA, T. F.; CHICINAS, I.; ISNARD, O. *Synthesis, structural, and magnetic characterization of nanocrystalline CuFe₂O₄ as obtained by a combined method reactive milling, heat treatment and ball milling*. **Ceram. Int.**, v. 38, n. 3, p. 1951-1957, 2012.

MARTÍNEZ, R. B. **Desarrollo de materiales cerámicos avanzados com altas prestaciones mediante técnicas no convencionales de sinterización: microondas**. 2015. 224p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – *Universitat Politècnica de València*, Valencia, 2015.

MATTEAZZI, P.; LE CAER, G. *Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 6, p.1382-1390, 1991.

MAYO, M. J. *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles*. **Int. Mat. Rev.**, v. 41, n. 3, p. 85-115, 1996.

MEDVEDOVSKY, E. *Wear-resistant engineering ceramics*. **Wear**, v. 249, n. 9, p. 821-828, 2001.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v., 53, n. 325, p. 1-10, 2007a.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 108-115, 2007b.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. **Cerâmica**, v., 53, n. 327, p. 218-226, 2007c.

MICHALSKI, A.; CYMERMAN, K. *Ni₃Al/diamond composites produced by pulse plasma sintering (PPS) with the participation of the SHS reaction*. **J. Alloy. Compd.**, v. 636, p. 196-201, 2015.

MIZUNO, M.; OBATA, S.; TAKAYAMA, S.; ITO, S.; KATO, N.; HIRAI, T.; SATO, M. *Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating*. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 24, n. 2, p. 387-391, 2004.

MUNIR, Z. A.; ANSELMITAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. **J. Mat. Sci.**, v. 41, n. 3, p. 763-777, 2006.

MURTY, B. S. RANGANATHAN, S. *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. **Int. Mat. Rev.**, v. 43, n. 3, p.101-141, 1998.

NABHANI, F. *Wear mechanisms of ultra-hard cutting tools material*. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 115, n. 3, p. 402-412, 2001.

NIGHTINGALE, S. A.; WORNER, H. K.; DUNNE, D. P. *Microstructural development during the microwave sintering of yttria-zirconia ceramics*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 2, p. 394-400, 1997.

NIIHARA, K. J. *New design concept of structural ceramics – Ceramics Nanocomposites*. **J. Ceram. Soc. Jap.**, v. 99, p. 974-983, 1991.

NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D.P.H. *Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indentation ratios*. **J. Mater. Sci. Let.**, v.1, n. 1, p. 13-16, 1982.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*. **J. Alloy. Compd.**, v. 494, n. 1-2, p. 175-189, 2010.

OLIVEIRA, J. F. *Radio frequency and microwave numerical simulation techniques based on multivariate formulations*. **Appl. Math. and Comp.**, v. 294, p. 238-252, 2017.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, **J. Mater. Res.**, v.7, n.6, p.1564-1583, 1992.

ORLOV, A. V.; VANETSEV, A. S.; KOVALENKO, A. A.; LYAPINA, O. A.; TRET'YAKOV, Y. D. *Manufacture of high-density BaCeO₃-based ceramics using microwave processing*. **Dokl. Chem.**, v. 403, n.1, p. 49-52, 2005.

PALLONE, E. M. J. A.; MARTIN, D. R.; TOMASI, R.; BOTTA FILHO, W. J. *Al₂O₃-WC synthesis by high-energy reactive milling*. **Mat. Sci. Enginee. A**, v. 464, n.1-2, p.47-51, 2007.

PALLONE, E. M. J. A.; NAKAJATO, A. P.; BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R. *Estudo de reações auto sustentadas durante moagem de alta energia*. In: 44^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2000.

PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R.; BOTTA FILHO, W. J. *Synthesis of Al_2O_3 -TiC by reactive milling*. **J. Metast. Nanocr. Mat.**, v. 8, p. 393-398, 2000.

PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R. *Synthesis of Al_2O_3 -NbC by reactive milling and production of nanocomposite*. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 143, n. 144, p. 185-190, 2003.

PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA, W. J.; TOMASI, R. *Ceramic processing of nanometric powders obtained by reactive milling*, **J. Metast. Nanocr. Mat.**, v. 14, p. 65-70, 2002.

PASARIBU, H.R.; SLOETJES, J.W.; SCHIPPER, D.J. *The transition of mild to severe wear of ceramics*. **Wear**, v. 256, n. 6, p. 585-591, 2004.

PASOTTI, R. M. R.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. *Sintering of alumina-niobium carbide composite*. **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.**, v. 16, n. 4-6, p. 423-427, 1998.

PRESENDA, A.; SALVADOR, M. D.; PEÑARANDA-FOIX, F.; MORENO, R.; BORRELL, A. *Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications*. **Ceram. Int.**, v. 41, p. 7125-7132, 2015.

QUINA, F. H. *Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos*. **Quím. Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

RAK, Z. S.; CZECHOWSKI, J. *Manufacture and Properties of Al_2O_3 -TiN particulate composites*. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 4, p. 373-380, 1998.

RODRÍGUEZ-SUAREZ, T.; BARTOLOMÉ, J.F.; SMIRNOV, A.; LÓPEZ-ESTEBAN, S.; TORRECILLAS, R.; MOYA, J.S. *Sliding wear behavior of alumina/nickel nanocomposites processed by a conventional sintering route.* **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 31, n. 8, p. 1389-1395, 2011.

SACK, M.D.; LEE, W.; ASK, J.A. *A review of powder preparation methods and densification procedures for fabrication high density mullite.* In: SOMIYA, S.; DAVIES, R. F.; PASK, J. A. (Eds), **Mullite and Mullite Matrix Composites.** v. 6, *Ceram. Trans., Am. Ceram. Soc, Westerville, OH*, 1990. p. 167-207.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. *Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos.* **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.

SANDOVAL, M. L.; TALOU, M. H.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CAMERUCCI, M. A. *Microwave sintering of cordierite precursor green bodies prepared by starch consolidation.* **Ceram. Int.**, v. 37, n. 4, p. 1237-1243, 2011.

SANTOS, C.; HABIBE, A. F.; RODRIGUES JR, D.; SANTOS, L. A. *Microestructural characterization of 66%Co-28%Cr6%Mo dental alloy powder obtained by high-energy ball milling.* **Mat. Sci. Forum**, v. 802, p, 51-55, 2014.

SANTOS, C.; MAEDA, L. D.; CAIRO, C. A. A.; ACCHAR, W. *Mechanical properties of hot pressed ZrO₂-NbC ceramic composites.* **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.**, v. 26, n. 1, p. 14-18, 2008.

SATO, E.; CARRY, C. *Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained α -alumina.* **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 15, n. 1, p. 9-16, 1995.

SCHIFFMAN, R.F. *Commercializing microwave systems: paths to success or failure.* **Ceram. Trans.**, v. 59, p. 7-17, 1995.

SHAW, N. J. *Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models. I – Densification*. **Pow. Met. Int.**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.

SHEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z.; NYGREN, M. *Spark plasma sintering of alumina*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 8, p. 1921-1927, 2002.

SHI, R.; LI, J.; YIN, Y.S.; GE, H. Y. *Toughening mechanisms and microstructure of Al_2O_3 –TiC composites*. **Mat. Sci. Engine.: A.**, v. 528, n.16-17, p. 5341-5347, 2011.

SIDDIQUI, M. U.; ARIF, A. F. M.; NOUARI, S.; KAHN, M. S. Constitutive modeling of elastoplasticity in spark=plasma sintered metal-matrix nanocomposites. **Mat. Sci. Engine. A**, v. 689, p.176-188, 2017.

SILVA, K. L. **Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial**. 2011. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 323-331, 2014.

STERNITZKE, M. *Review: Structural ceramic nanocomposites*. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 17, n. 9; p.1061-1082, 1997.

STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; CAMARGO, D.; SILVA, R.; VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F. *Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y_2O_3 , Al_2O_3/Y_2O_3 and SiO_2/Y_2O_3 additions*. **Mat. Res.**, v. 2, n. 4, p. 249-254, 1999.

SUH, N. P. *The delamination Theory of Wear*. **Wear**, v. 25, n. 1, p. 111-124, 1973.

SUMITA, S.; RHINE, W. E.; BOWEN, K. *Effects of organics dispersants on the dispersion, packing and sintering of alumina.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 9, p. 2189-2196, 1991.

SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling.* **Prog. Mat. Sci.**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

SUTTON, W. *Microwave processing of ceramic materials.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.

TAI, W.P.; WATANABE, T. *Fabrication and mechanical properties of Al_2O_3 -WC-Co composites by vacuum hot pressing.* **J. Am. Ceram. Soc.**, v.81, n. 6, p. 1673-1676, 1998.

TAKACS, L. *Nanocomposite formation and combustion induced by reaction milling.* **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 286, p. 413-418, 1993.

TEDESCO, N. R. **Caracterização do comportamento de desgaste de cerâmicas de alumina densa: efeitos de parâmetros do ensaio do tipo pino no disco.** 2010, 197p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia/Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. -W. *Microwave processing: fundamentals and applications.* **Compos. Part A**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.

THRIDANDAPANI, R. R. *Microwave sintering of 8%mol yttria-zirconia (8YZ): An inert matrix material for nuclear fuel applications.* **J. Nuclear Mat.**, v. 384, n. 2, p. 153-157, 2009.

TJONG, S. C.; CHEN, H. *Nanocrystalline materials and coatings.* **Mat. Sci. Engine.: A**, v. 45, n.1-2, p.1-88, 2004.

TOKITA, M. *Mechanism of spark plasma sintering*. In: *PROCEEDINGS OF THE POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS*, 2000, Kyoto. **Anais...Kyoto**, 2000. p. 729–732.

TOMÁS, M. A. B. **Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono**. 2010. 272p. Tesis (Doutorado em Ciência y Tecnología de Materiales) – Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica/Universidade de Oviedo, Oviedo, 2010.

TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA FILHO, W. J. *Reactivity in high-energy ball milling induced self-sustaining reactions*. **Mat. Sci. Forum**, v. 312-314, p. 333-338, 1999.

TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; FERRAÇO, F.; BOTTA, W. J. *Characterization and sintering of reactive milled powders for ceramic matrix composites*. In: *PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITES ENGINEERING, ICCE/4, 1995, Big Island of Hawaii*. **Anais...Big Island of Hawaii**, 1997. p. 987-988.

TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; YAVARI, A. R. *Nanostructured composites obtained by reactive milling*. **Scripta Mater.**, v. 44, n. 8, p. 1735-1740, 2001.

TOMASI, R.; RABELO, A. A.; CHINELATTO, A. S. A.; REIS, L.; BOTTA FILHO, W. J. *Characterization of high-energy milled alumina powders*. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p.166 -170, 1998.

TONELLO, K. P. S.; TROMBINI, V.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. *Ceramic processing of NbC nanometric powders obtained by high energy milling and by reactive milling*. **Mat. Sci. Forum**, v. 727-728, p. 909-913, 2012.

TROMBINI, V. **Obtenção de Nanocompositos densos de matriz de Al₂O₃ com inclusões nanométricas de TiC, TiB₂ e NbC**. 2002.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. **Cerâmica**, vol. 53, n. 325, p. 62-67, 2007.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. Nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ sinterizados por "spark plasma sintering" (SPS). **Cerâmica**, vol. 54, n. 331, p. 361-365, 2008.

TUCI, A.; ESPOSITO, L. *Second phase and materials transfer in alumina ceramics sliding systems*. **Wear**, v. 245, n. 1-2, p. 76-83, 2000.

VENKATARAMAN, K. S.; NARAYANAN, K. S. *Energetic of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects*. **Powder Tech.**, v. 96, n. 3, p.190-201, 1998.

VENKATESH, M. S.; RAGHAVAN, G. S. V. *An overview of microwave processing and dielectric properties of agri-food materials*. **Bi-osyst. Enginee.**, v. 88, n. 1, p. 1-18, 2004.

VITMAN, F.F.; PUKH, V.P. *A method for determining the strength of sheet glass*. **Zavod. Lab.**, v. 29, n. 7, p. 863-867, 1963.

VOLLATH, D.; SZABÓ, D. V.; HAUBELT, J. *Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites*. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 17, n. 11, p.1317-1324, 1997.

WANG, J.; BINNER, J.; VAIDHYANATHAN, B. *Evidence for microwave effect during hybrid sintering*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 6, p. 1977-1984, 2006.

WANG, J.; LIM, S. Y.; NG, S. C.; CHEW, C. H.; GAN, L. M. *Dramatic effect of small amount of MgO on the sintering of Al₂O₃ - 5vol% SiC Nanocomposite.* **Mat. Letter**, v. 33, n. 5-6, p.273-277, 1998.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. *The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe₂Al.* **Wear**, v. 321, p. 1-7, 2014.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. *The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems.* **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.**, v. 9; p. 212-218, 2015.

WU, X.; LIU, B.; XU, B. *Theoretical evaluation of high frequency microwave ablation applied in cancer therapy.* **Appl. Therm. Enginee.**, v. 107, p. 501-507, 2016.

XIE, Z.; YANG, J.; HUANG, X.; HUANG, Y. *Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss.* **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 19, n. 3, p. 381-387, 1999.

XU, C.; AI, X.; HUANG, C. *Fabrication and performance of an advanced ceramic tool material.* **Wear**, v. 249, n. 5-6, p. 503-508, 2001.

YANIK, D. K. *Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace.* **LWT-Food Sci. Tech.**, v. 77, p. 45-51, 2017.

ZHANG, D. L. *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling.* **Prog. Mat. Sci.**, v. 49, n. 3-4, p.537-560, 2004.

ZHANG, X. H.; LIU, C. X.; LI, M. S.; ZHANG, J. H.; SUN, J. L. *Toughening mechanism of alumina matrix ceramic composites with the addition of AlTiC master alloys and ZrO₂.* **Ceram. Int.**, v. 35, n. 1, p.93-97, 2009.

ZHANG, Z. H.; LIU, Z.F.; LU, J.F.; SHEN, X.B.; WANGA, F.C.; WANG, Y.D. *The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge*. **Scripta Mater.**, v. 81, p. 56-59, 2014.

ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y. *Processing and characterization of an Al₂O₃-WC-TiC micro-nano-composite ceramic tool material*. **Mat. Sci. Engine.: A**, v. 527, n. 7-8, p. 1844-1849, 2010.